

Grundlagen und alternative Konzepte der pyrometallurgischen Titangewinnung

Diplomarbeit

zur Erlangung des akademischen Grades
eines Diplom-Ingenieurs

vorgelegt von

Gereon Hils

aus Aachen

am

Institut für Metallurgie

Fakultät für Natur- und Materialwissenschaften

Technische Universität Clausthal

im Juli 2009

Erstprüfer: Prof. Dr.-Ing. habil. K.-H. Spitzer

Zweitprüfer: Prof. (em.) Dr.-Ing. habil. E. Gock

Danksagung

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr.-Ing. habil. K.-H. Spitzer für die Möglichkeit zur freien Ausgestaltung der vorliegenden Arbeit und die zahlreichen eingehenden Diskussionen.

Herrn Prof. (em.) Dr.-Ing. habil. E. Gock danke ich für die Anregung des Themas und die Übernahme des Korreferats.

Inhaltsverzeichnis

Danksagung	iii
Symbolverzeichnis	vi
Abbildungsverzeichnis	vii
Tabellenverzeichnis	x
1 Einleitung	1
1.1 Problemstellung	1
1.2 Zielsetzung und Methodik	4
2 Grundlagen der Reduktion von Titanoxiden	6
3 Modifizierte Erzeugung von Titanschlacke	13
3.1 Thermodynamische Grundlagen	13
3.2 Konventionelles Verfahren	17
3.3 Modifiziertes Verfahren	28
3.4 Zusammenfassung	36
4 Aluminothermische Direktreduktion und Raffination	40
4.1 Aluminothermische Direktreduktion	40
4.1.1 Thermodynamik	40
4.1.1.1 Identifikation des Gleichgewichtes	40
4.1.1.2 Beeinflussung der Gleichgewichtslage	46
4.1.1.3 Modellierung des Al-O-Ti-Systems	54
4.1.2 Verfahrenstechnik	54
4.1.2.1 Varianten der Prozessführung	54
4.1.2.2 Verschiedenes	57
4.2 Raffination	60
4.2.1 Entaluminierung durch Subchloriddestillation	60
4.2.2 Desoxidation	67
4.3 Zusammenfassung	73
5 Calciothermische Direktreduktion	78
5.1 Calciothermische Reduktion von Titanoxiden	78
5.1.1 Thermodynamik	78
5.1.2 Optimierung der Reduktionstemperatur	84
5.1.3 Kinetik	85
5.1.4 Homogenität	86
5.1.5 Titanhydrid als alternatives Reduktionsprodukt	88
5.1.6 Trennung der Reaktionsprodukte	89
5.1.7 Stand der Forschung und Technik	90
5.2 Gewinnung von Calcium und Calciumhydrid	91

5.2.1	Konventionelle Verfahren	91
5.2.2	Alternative Verfahren	92
5.2.3	Gewinnung von Calciumhydrid aus technischem Carbid	98
5.2.3.1	Hydrierung von Calciumcarbid	98
5.2.3.2	Verunreinigungen in technischem Carbid	108
5.2.3.3	Calciothermische Dampfreduktion	109
5.2.4	Alternative aluminothermische Calciumgewinnung	112
5.3	Zusammenfassung	119
6	Feuerfest	123
6.1	Grundsätzliches	123
6.2	Reinoxide	125
6.2.1	CaO	125
6.2.2	Sonstige Reinoxide	127
6.3	Mischoxide	128
6.3.1	Berechnungsmethodik	128
6.3.2	CaO-MgO (Dolomit)	128
6.3.3	MgAl ₂ O ₄ (MA-Spinell)	129
6.3.4	CaTiO ₃ (Calciumtitanat)	130
6.3.5	CaZrO ₃ (Calciumzirkonat)	131
6.4	Zusammenfassung	132
7	Fazit	136
	Literaturverzeichnis	138
	Erklärung	158
A	Thermodynamische Datenbank für das System Al-O-Ti	159
B	Händische Berechnung zur Entaluminierung durch Subchloriddestillation	166

Symbolverzeichnis

a_i	Aktivität der Komponente i mit dem Bezugszustand reines i in der stabilen Modifikation bei gegebener Temperatur
B_i	Basizität der Komponente i
c_i	Stoffmengenkonzentration der Komponente i
f_i	Aktivitätskoeffizient der Komponente i für Skalierung in Gew.-%, Bezugszustand reiner Stoff in stabiler Modifikation bei gegebener Temperatur
γ_i	Aktivitätskoeffizient der Komponente i für Skalierung in Molenbruch, Bezugszustand reiner Stoff in stabiler Modifikation bei gegebener Temperatur
$\Delta G_{(i,j)}^0$	Standard-GIBBS-Energie der Reaktion (i,j)
$\Delta G_f^0 (A_xB_y)$	Standard-GIBBS-Energie für die Bildung der Verbindung A_xB_y aus den Komponenten A und B (jeweils in stabiler Modifikation)
$\Delta H_{(i,j)}^0$	Standard-Enthalpie der Reaktion (i,j)
j_i	Stoffstromdichte der Komponente i
n_i	Stoffmenge der Komponente i
%	Gewichtsprozent (soweit nicht anders angegeben)
p	absoluter Druck
p_i	Partialdruck der Komponente i
R	allgemeine Gaskonstante
T	absolute Temperatur (soweit nicht anders angegeben)
v	Geschwindigkeit
V_m	Molvolumen
\dot{V}	Volumenstrom
x, y	variable stöchiometrische Koeffizienten
x_i	Molenbruch der Komponente i
[]	in metallischer Lösung
[] _{aq}	in wässriger Lösung
()	in nichtmetallischer, nichtwässriger Lösung
{ }	im gasförmigen Zustand

Abbildungsverzeichnis

1.1	Energiebedarf für die Erzeugung von Titanschwamm im Vergleich zu metallischen Vorerzeugnissen anderer Gebrauchsmetalle	2
1.2	Kosten von Rohstoffen und Zwischenprodukten der konventionellen Titan- gewinnung	3
2.1	Ti-O-Phasendiagramm	7
2.2	Berechnetes Ti-O-Phasendiagramm mit Sauerstoffsobaren	8
2.3	Verlauf des Sauerstoffpotentials im System Ti-O bei 1000 °C	8
2.4	Einfluss von Fremdelementen auf die Härte von Reintitan	9
2.5	Modifiziertes Stabilitätsdiagramm für Oxide	10
2.6	Stabilitätsdiagramm für Titanverbindungen	11
3.1	POURBAIX-Diagramm des Systems C-Fe-O-Ti	16
3.2	Chemische Zusammensetzung konventioneller Titanschlacken	19
3.3	Isothermer Schnitt des Systems FeO-TiO _{1,5} -TiO ₂ bei 1600 °C mit Sauerst- offsobaren und Kennzeichnung des Bereiches konventioneller Titanschlacken	20
3.4	Phasendiagramm CaO-TiO ₂	21
3.5	FeO-Aktivität in FeO-TiO ₂ -Ti ₂ O ₃ -Schlacken bei 1500 °C	23
3.6	Berechnete FeO-Aktivität in FeO-TiO ₂ -Ti ₂ O ₃ -Schlacken bei 1650 °C	24
3.7	Berechnete und an einer Pilotanlage gemessene Sauerstoffpotentiale und Temperaturen von Metall und Schlacke	25
3.8	FeO-Gehalt der Oxidphase bei der carbothermischen Reduktion unter Gleich- gewichtsbedingungen	25
3.9	Metallothermisches Metall-Schlacke-Gleichgewicht	28
3.10	Prinzipiskizze zur Erklärung des Ungleichgewichtes zwischen Metall und Schlacke	29
3.11	FeO-Aktivität in der FeO-reichen Ecke des Systems CaO-FeO-TiO ₂	30
3.12	Phasendiagramm des Systems CaO-MgO-TiO ₂	32
3.13	Einfluss von Fremdoxiden auf den Aktivitätskoeffizienten des FeO bei der Reduktion von synthetischem Ilmenit bei 1600 °C	35
3.14	Einfluss von Fremdoxiden auf das Redoxgleichgewicht des Titans in Titan- schlacken bei 1600 °C	36
4.1	Berechnetes Sauerstoffpotential für verschiedene Al- und Al ₂ O ₃ -Aktivitäten	42
4.2	Redoxgleichgewicht des Titans in CaO-TiO _x - und Al ₂ O ₃ -CaO-TiO _x -Schla- cken in Abhängigkeit vom Sauerstoffpotential	42
4.3	Wertigkeit des Titans in CaO-TiO _x - und CaO-Al ₂ O ₃ -TiO _x -Schlacken in Abhängigkeit vom Titangehalt der Metallphase	44
4.4	Temperaturabhängigkeit der Standard-GIBBS-Energie relevanter Reaktionen	47
4.5	Phasendiagramm des Al-Ti-Systems	48
4.6	Liquidusfläche des Systems Al ₂ O ₃ -CaO-TiO ₂	48
4.7	Isotherme Schnitte der Systeme Al ₂ O ₃ -CaO-TiO ₂ und Al ₂ O ₃ -CaO-Ti ₂ O ₃ bei 1600 °C	49

4.8	Aktivitäten im System $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$	50
4.9	Aktivitäten im System Al-Ti bei hohen Temperaturen	53
4.10	Berechnete Tonerdesättigung bei 1100 °C im Vergleich mit Messdaten	55
4.11	Berechnete Tonerdesättigung bei verschiedenen Al_2O_3 -Aktivitäten und Temperaturen im Vergleich mit Messdaten	55
4.12	Zusammensetzung der Ti-Al-O -Metallphase bei Al_2O_3 -Sättigung	57
4.13	Prinzipschema der zweistufigen Prozessführung	58
4.14	Prinzipschema des Sauerstofftransports durch eine titanreiche, basische Schlacke	59
4.15	Stabilitätsdiagramm für Chloride	61
4.16	Stabilitätsdiagramm für Titan- und Aluminiumchloride bei hohen Temperaturen	62
4.17	Gaszusammensetzung in Abhängigkeit vom Al -Gehalt der Ti-Al -Schmelze bei 2100 K und 1 bar gemäß händischer Berechnung	62
4.18	Gaszusammensetzung in Abhängigkeit vom Al -Gehalt der Ti-Al -Schmelze bei 2100 K und 0,1 bar gemäß händischer Berechnung	63
4.19	Gaszusammensetzung in Abhängigkeit vom Al -Gehalt der Ti-Al -Schmelze bei 2100 K und 0,01 bar gemäß händischer Berechnung	64
4.20	Gaszusammensetzung in Abhängigkeit vom Al -Gehalt der Ti-Al -Schmelze bei 2100 K und 1 bar gemäß Berechnung mit THERMO-CALC	65
4.21	Gaszusammensetzung in Abhängigkeit vom Al -Gehalt der Ti-Al -Schmelze bei 2100 K und 0,1 bar gemäß Berechnung mit THERMO-CALC	66
4.22	Schema der Entaluminierung von Ti-Al-O -Schmelzen durch Destillation von Al-Subchloriden	66
4.23	Ti -Gehalte in Ti-Al-O -Legierungen nach Entaluminierung durch Subchloriddestillation	67
4.24	Prozessschema der Aluminiumgewinnung aus Ferroaluminium durch Subchloriddestillation	67
4.25	Desoxidationsgleichgewicht Mg-MgO in Reintitan bei niedrigen Temperaturen	68
4.26	Desoxidationsgleichgewicht Ca-CaO in Titanbasisschmelzen	70
4.27	Unvollständiges Phasendiagramm des Systems Ca-Ti	70
4.28	Berechnetes Löslichkeitsprodukt von Calcium und Sauerstoff in reinem Titan	71
4.29	Prinzipschema der elektrochemischen Diffusionsdesoxidation von Titanbasisschmelzen	72
4.30	Schema der gesamten Gewinnungsroute	77
5.1	Sauerstoffgehalt in reinem Titan im Gleichgewicht mit flüssigem Calcium und Calciumoxid	81
5.2	Isothermer Schnitt des Systems $\text{Ca-CaCl}_2\text{-CaO}$ bei 1273 K inklusive schematischer Phasendiagramme der binären Randsysteme	82
5.3	Berechnete Liquidusfläche des Systems $\text{Ca-CaF}_2\text{-CaO}$	82
5.4	Isothermer Schnitt des Al-Ca-Ti -Systems bei 1273 K	83
5.5	Temperaturabhängigkeit des H_2 - bzw. Ca -Dampfdruckes über TiH_2 , CaH_2 , Ca und CaC_2	85
5.6	Schematisches Modell möglicher Stofftransportmechanismen und qualitativer Verlauf des Sauerstoffpotentials bei der calciothermischen Reduktion von TiO_2 unter CaO -Sättigung bei 1000 °C	87
5.7	GIBBS-Energien der Bildung von TiH_2 und CaH_2 unter Standardbedingungen	94
5.8	Phasendiagramm $\text{CaC}_2\text{-CaO}$	95
5.9	C -Aktivität in Eisenschmelzen und resultierender Ca -Partialdruck bei der thermischen Dissoziation von CaC_2	97
5.10	Zustandsdiagramm der carbidothermischen Calciumgewinnung	99

5.11	Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichte im C-Ca-O-System	100
5.12	Zustandsdiagramm für das offene System C-Ca-H bei 1 bar	101
5.13	Druckabhängigkeit des Zustandsgebietes hydrierfähiger, stabiler Gasgemische	102
5.14	Schalenmodell der CaC_2 -Hydrierung	103
5.15	Massen- und Energiebilanz der pyrometallurgischen Gewinnungsrouten für technisches Calciumhydrid	105
5.16	Kinetik der CaC_2 -Hydrierung im Wasserstoffstrom in Abhängigkeit von Temperatur, Druck und spezifischer Oberfläche	106
5.17	Kinetik der CaC_2 -Hydrierung im Autoklav in Abhängigkeit von Tempera- tur, Druck, Partikelgröße und chemischer Zusammensetzung des Carbid . .	107
5.18	Schema der Titangewinnung durch calciothermische Dampfreduktion mit aus technischem Calciumcarbid gewonnenem Roh- CaH_2	111
5.19	Schema des Versuchsaufbaus zum PREFORM REDUCTION PROCESS	112
5.20	Aktivitätsverläufe des Al-Fe-Systems bei 1873 K	114
5.21	Berechnete Aktivitätsverläufe des Al-Si-Systems bei 1873 K	115
5.22	Phasendiagramm und Aktivitätsverläufe des Systems Al_2O_3 -CaO	115
5.23	Isothermer Schnitt bei 1600 °C und Isoaktivitätslinien bei 1550 °C für das System Al_2O_3 -CaO-SiO ₂	116
5.24	Aktivitätsverläufe bei 1350 °C und berechneter Ca-Partialdruck bei 1600 °C für Al-Ca-, Ca-Si- und Al-Ca-Si-Legierungen	117
5.25	Berechneter Ca-Partialdruck in Abhängigkeit von der Al-Aktivität	117
5.26	Aktivitätsverläufe des Fe-Si-Systems	118
5.27	Berechneter Mg-Partialdruck in Abhängigkeit von der Si-Aktivität	119
5.28	Reaktor des MAGNETHERM-Verfahrens	120
6.1	Sauerstoffgehalte von TiAl6V4 beim Schmelzen in CaO-Feuerfest	126
6.2	Ca- und O-Gehalte beim Schmelzen verschiedener Ti-Al-Legierungen im CaO-Tiegel	126
6.3	Sauerstoffgehalte in TiAl beim Schmelzen in verschiedenen oxidischen Feu- erfestmaterialien	128
6.4	Phasendiagramm CaO-MgO	129
6.5	Phasendiagramm Al_2O_3 -MgO	130
6.6	Aktivitäten beider Komponenten im Homogenitätsbereich des MA-Spinells	131
6.7	Phasendiagramm CaO-ZrO ₂ in zwei Varianten mit unterschiedlicher Rand- löslichkeit auf der CaO-reichen Seite des Systems	133
6.8	Sauerstoffpotential von Oxiden und sauerstoffhaltigem Titan bei 2000 K . .	135

Tabellenverzeichnis

3.1	Typische chemische Zusammensetzung konventioneller Titanschlacken . . .	18
3.2	Zulässige Höchstgehalte an Verunreinigungen in konventionellen Titanschlacken für das Chlorid- bzw. Sulfatverfahren	20
3.3	Chemische Zusammensetzung von Edukten und Produkten beim reduzierenden Schmelzen von Ilmenit und konventionellen Titanschlacken	22
3.4	Chemische Zusammensetzung eisenarmer, industrieller Titanschlacke	24
3.5	Chemische Zusammensetzung von Metall und Titanschlacke bei Zusatz von Kalk- bzw. Soda	35
4.1	Chemisches Verhalten von TiO_2 in verschiedenen Schlacken	45
4.2	Aktivitäten im System CaO-TiO_2	49
4.3	Aktivitätskoeffizienten der Titanoxide in $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-TiO}_x\text{-SiO}_2$ -Schlacken bei 1873 K	51
4.4	Mischphasenthermodynamik von $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-(Cr}_2\text{O}_3\text{)-TiO}_x$ - sowie CaO-TiO_x -Schlacken bei 1873 K	51
5.1	Ca- und O-Gehalte in Titanlegierungen bei der Reduktion bzw. Desoxidation mit Calcium unter CaO-Sättigung	80
5.2	Chemische Analyse von Titanpulver aus der großtechnischen calciothermischen Direktreduktion mit CaH_2	90
5.3	Majoritätsspezies neben CaH_2 und CaC_2 bei der Hydrierung von technischem Calciumcarbid im Wasserstoffstrom	106
5.4	Chemische Analysen von technischem Calciumcarbid	109
5.5	Chemische Analyse von Rohcalcium aus dem konventionellen aluminothermischen Verfahren	115

1 Einleitung

1.1 Problemstellung

Titan und seine Legierungen besitzen ein bemerkenswertes Eigenschaftsprofil. Wie keine andere Werkstoffgruppe vereinigen sie drei Eigenschaften, die sie zu idealen Konstruktionsmaterialien für zahlreiche Anwendungen machen: Eine hohe *Festigkeit*, eine geringe *Dichte* und eine exzellente *Korrosionsbeständigkeit*. So erreichen sie die Festigkeiten höchstfester Stähle bei zugleich um etwa 45 % geringerer Dichte. Hinzu kommen ihre guten thermischen Eigenschaften, eine unübertroffene Biokompatibilität und ihre gute Verarbeitbarkeit.

Die Einsatzfelder von Titanwerkstoffen sind vielfältig und aus der modernen Technik nicht wegzudenken. Wesentliche Anwendungsgebiete liegen in der Luft- und Raumfahrt sowie der Chemischen Technik, weiterhin in der Energie-, Meeres- und Medizintechnik. Zudem etablieren sich Titan und Titanlegierungen zunehmend im Maschinenbau, der Architektur, der Wehrtechnik und der Konsumgüterindustrie.

Die Weltjahresproduktion an Titanmetall schwankt traditionell um 100 Tsd. t, nimmt jedoch seit 2005 durch das wirtschaftliche Wachstum der Volksrepublik China und den steigenden Bedarf der westlichen Luftfahrtindustrie deutlich zu, und bis 2011 wird eine jährliche Steigerung der Nachfrage nach Halbzeugen von etwa 7 % prognostiziert [1, 2].

Ihren attraktiven Gebrauchseigenschaften zum Trotz ist der breite Einsatz von Titanwerkstoffen in Massenanwendungen bisher ausgeblieben. Der alleinige Grund hierfür ist der hohe Preis des Titanmetalls, welcher um ein Vielfaches über demjenigen der übrigen Gebrauchsmetalle liegt. Er resultiert jedoch keineswegs aus hohen Rohstoffkosten: Titanerze sind reichlich vorhanden und entsprechend preiswert. Nach Aluminium, Eisen und Magnesium ist Titan das vierthäufigste Metall in der Erdkruste und beispielsweise sechzig Mal häufiger als Kupfer [3]. Die weltweiten Reserven der beiden derzeit bedeutsamsten Erze Ilmenit (FeTiO_3) und Rutil (TiO_2) betragen etwa 650 Mio. t $_{\text{TiO}_2}$ [4, 5]. Darüberhinaus liegen potentielle Rohstoffe wie Anatas (TiO_2), Perowskit (CaTiO_3), Titanomagnetite ($\text{Fe}(\text{Fe}, \text{Ti})_2\text{O}_4$) und Ölsande [6] in großen Lagerstätten vor. Die gegenwärtige Förderleistung an Titanerzen beträgt rund 5 Mio. t $_{\text{TiO}_2}$ pro Jahr. Davon werden weniger als 5 % zu Titanmetall, die weit überwiegende Menge hingegen zu Weißpigment¹ verarbeitet [5, 7].

Verantwortlich für die hohen Kosten der Titanwerkstoffe ist allein deren aufwendige Herstellung, die aufgrund einer ungünstigen Kombination verschiedener physikalisch-chemischer Eigenschaften des Elementes Titan und seiner Verbindungen äußerst anspruchsvoll ist. Wesentlich sind hierbei die hohe Sauerstoffaffinität und -löslichkeit des Titans, seine ausgeprägten Wechselwirkungen mit den übrigen Nichtmetallen (insbesondere Kohlenstoff, Stickstoff und Wasserstoff) sowie den meisten Metallen, sein hoher Schmelzpunkt, sein niedriges elektrochemisches Potential in wässrigen Lösungen und die Mehrwertigkeit seines Kations.

Die großtechnische Gewinnung von Titanmetall aus seinen oxidischen Rohstoffen erfolgt über den Umweg des gasförmigen Titan-tetrachlorids TiCl_4 . Dieses wird aus Erzkonzentrat, die zwecks Abtrennung von Eisen zumeist pyro- bzw. hydrometallurgisch vorbehandelt werden, durch carbothermische Reduktion unter Anwesenheit von Chlor gewonnen. Das TiCl_4 wird durch fraktionierte Destillation gereinigt und anschließend im sog. KROLL-

¹ technisch reines TiO_2

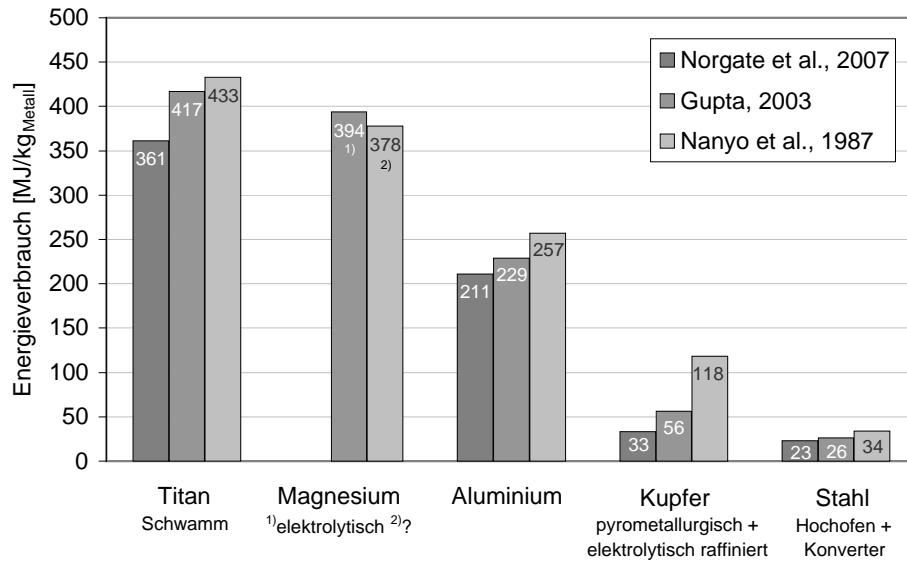


Abbildung 1.1 Energiebedarf für die Erzeugung von Titanschwamm im Vergleich zu metallischen Vorerzeugnissen anderer Gebrauchsmetalle nach Daten aus [13, 17, 18]

Verfahren durch flüssiges Magnesium zu metallischem Titanschwamm reduziert. Aus dem dabei anfallenden Magnesiumchlorid werden Magnesium und Chlor durch Schmelzflusselektrolyse zurück gewonnen. Der Titanschwamm wird durch Vakuumbehandlung oder Laugen gereinigt und anschließend unter Zusatz von Legierungselementen und ggf. Schrott im Lichtbogen-, Elektronenstrahl- oder Plasmaofen mit wassergekühltem Kupfertiegel unter Hochvakuum bzw. Inertgas zu Vormaterial umgeschmolzen. Letzteres wird in zahlreichen Einzelschritten durch wiederholte Wärmebehandlung, Umformung und Oberflächenbearbeitung zu Halbzeugen bzw. in geringen Anteilen zu Gussteilen oder Pulvern verarbeitet.

Diese Gewinnungsroute ist seit Aufnahme des industriellen Betriebs in den 1940er Jahren im Wesentlichen unverändert geblieben. Sie bedient sämtliche Anwendungsfelder, wobei ihr Qualitätsniveau durch die hohen Anforderungen der Luftfahrtindustrie bestimmt wird. Kennzeichnend für das konventionelle Verfahren ist die Aneinanderreihung zahlreicher überwiegend diskontinuierlicher Einzelschritte mit geringen Chargengrößen und niedriger Produktivität, was hohe Arbeitskosten und Anlagenkapazitäten bedingt. Beispielsweise ist die magnesiothermische Reduktion des TiCl_4 zu Schwamm aus technischen Gründen auf Chargengrößen von 5 bis 10 t und Raum-Zeit-Ausbeuten von lediglich etwa 1 bis 2 t pro Tag beschränkt [8, 9].

Ökonomisch wie ökologisch bedenklich ist der gemäß **Abb. 1.1** ausgesprochen hohe Energiebedarf des konventionellen Verfahrens: Zur Herstellung von 1 t Titanschwamm² sind etwa 17 bis 30 MWh an elektrischer Energie zzgl. einer je nach Verfahrenstechnik nicht unerheblichen Menge an fossilen Brennstoffen erforderlich [8–14]. Zusätzlich verbraucht das anschließende Umschmelzen des Schwammes rund 2 bis 5 MWh an elektrischer Energie [10, 13, 15, 16].

Die umfangreiche, komplexe Anlagentechnik bedingt sehr hohe Investitionskosten: Allein für eine integrierte Schwammfabrik mit TiCl_4 -Erzeugung, Schwammherstellung und Elektrolyse sind etwa 15 bis 30 Tsd. EUR je Jahrestonne anzusetzen, wobei die erforderlichen Umschmelzkapazitäten noch nicht berücksichtigt sind [12–14, 19].

Bei der TiCl_4 -Erzeugung und ggf. der Laugung des Schwamms fallen Metallchloride bzw. entsprechende wässrige Lösungen an, deren Entsorgung problematisch ist [20–22]. Zudem

² Erzaufbereitung und -vorbehandlung ausgenommen

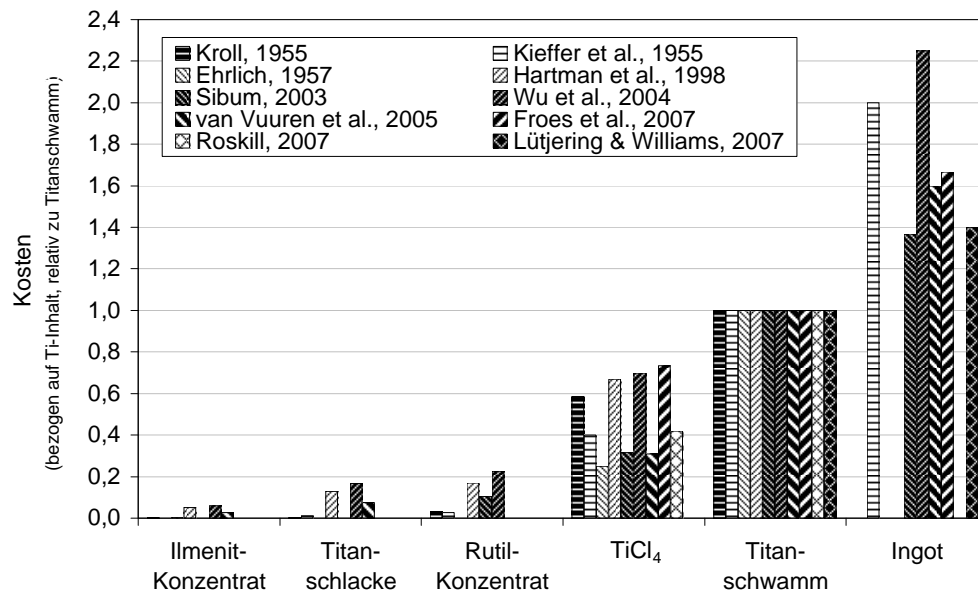


Abbildung 1.2 Kosten von Rohstoffen und Zwischenprodukten der konventionellen Titange-
winnung, bezogen auf den Ti-Inhalt und relativ zu Titanschwamm (Verwendung des jeweiligen
Mittelwertes für Wertebereiche) [1, 23–31]

gestattet die konventionelle Gewinnungsrouten nur ein eingeschränktes Recycling von Titan-
schrotten.

In **Abb. 1.2** sind die Kostenanteile von Rohstoffen und Zwischenprodukten der konven-
tionellen Gewinnungsrouten dargestellt. Bemerkenswert sind hierbei zum einen der geringe
Kostenanteil der Rohstoffe und zum anderen der erhebliche Kostenanstieg durch das Um-
schmelzen des Schwammes zum Ingot³. Zusätzlich erhöht dessen Weiterverarbeitung zu
Halbzeug die Kosten in beträchtlichem Maße.

Der hohe Entwicklungsstand des konventionellen Herstellungsverfahrens lässt hier signi-
fikante Verbesserungen kaum mehr zu [8, 32]. Modifikationen der etablierten Redukti-
onsprozesse nach KROLL bzw. HUNTER, beispielsweise im sog. ARMSTRONG-Verfahren,
zielen auf eine kontinuierliche, effizientere Betriebsweise und die Erzeugung von Pulver
anstelle von Schwamm. Moderne Umschmelzverfahren wie das COLD HEARTH MELTING
AND REFINING mit Elektronenstrahl- oder Plasmabeheizung ermöglichen einen erhöhten
Schrotteinsatz, eine verbesserte Raffination und günstigere Formate des erzeugten Vormar-
terials.

Um den großen Rohstoffvorkommen gerecht werden und die herausragenden Eigenschaf-
ten der Titanwerkstoffe auch in Massenanwendungen nutzen zu können, bedarf es einer
alternativen Gewinnungsrouten mit wesentlich verringerten Kosten. Ein derartiges Alter-
nativverfahren würde den konventionellen Prozess mit seiner ausgezeichneten Reinheit
wohl nicht substituieren, sondern vielmehr ergänzen: Während das konventionelle Verfah-
ren hochwertige Titanwerkstoffe zu entsprechend hohen Preisen für sensible Anwendungen
wie den Flugzeugbau oder die Medizintechnik liefert, würde die alternative Prozessroute
preiswertes Titan für weniger sicherheitskritische Massenanwendungen bereitstellen.

Um das *Hauptziel* einer signifikanten Kostensenkung zu erreichen, muss eine alternative
Gewinnungsrouten folgende, wesentliche Anforderungen erfüllen:

- Einsatz komplexer, armer Rohstoffe (insbesondere Ilmenite und Titanomagnetite)
- Einsatz einfacher Verfahrenstechnik unter geringem Arbeitsaufwand

³ Vorblock

- Gewährleistung hoher Raum-Zeit-Ausbeuten
- Erzeugung eines verarbeitungsfähigen Vormaterials (Vorformate bzw. Pulver)

Aus dem erst- bzw. letztgenannten Aspekt geht hervor, dass allein ein integrales Verfahrenskonzept, das den Bogen vom Rohstoff bis zum Vormaterial schlägt, Aussicht auf Erfolg hat.

Wesentliche *Nebenziele* einer alternativen Gewinnungsrouten sind eine ausreichende Reinheit der erzeugten Werkstoffe, ein niedriger Energieverbrauch sowie eine geringe Umweltbelastung.

Die Entwicklung einer alternativen Gewinnungsrouten für Titan bzw. Titanlegierungen ist Gegenstand zahlreicher vergangener und gegenwärtiger Arbeiten auf den Gebieten der Pyro- und Elektrometallurgie [24, 33–41]. Bis dato konnte sich jedoch keines der untersuchten Verfahren großtechnisch etablieren.

Im Fokus der Forschung steht gegenwärtig die elektrochemische Direktreduktion von TiO_2 in Calciumchlorid CaCl_2 zu festem Titanmetall, beispielsweise im FFC- oder im OS-Verfahren [39, 40, 42]. Infolge fehlender Raffinationswirkung sind diese Prozesse jedoch auf technisch reines Titanoxid als Einsatzstoff angewiesen, das nach dem gegenwärtigen Forschungs- und Technikstand in Form von Weißpigment eingesetzt werden müsste. Weiterhin machen sie ein nachträgliches Umschmelzen des gewonnenen Metalls erforderlich. Hinzu kommen die Nachteile der elektrochemischen Metallgewinnung; diese sind teilweise generisch (geringe Raum-Zeit-Ausbeute, hohe Investitionskosten), teilweise titanspezifisch (hoher Schmelzpunkt des Metalls, langsame Festkörperdiffusion des Sauerstoffs, geringe Stromausbeute durch Mehrwertigkeit des Ti-Kations, Nebenreaktionen mit Elektrodenmaterialien und Atmosphäre). Daher darf bezweifelt werden, dass diese Prozessfamilie ein ausreichendes Kostensenkungspotential bietet, sondern bestenfalls zur Substitution des konventionellen Verfahrens taugt.

Auch die Mehrheit der übrigen, gegenwärtig beforschten Gewinnungskonzepte besitzt aus wirtschaftlicher oder technischer Sicht begrenzte Erfolgsperspektiven. Ein entscheidender Durchbruch zum Einsatz von Titanwerkstoffen in Massenanwendungen ist somit nicht in Sicht.

Wenn es gelänge, eine alternative Gewinnungsrouten zu entwickeln, die den oben genannten Anforderungen genügt, so wäre damit die Voraussetzung erfüllt, um Titanwerkstoffe in wesentlich stärkerem Maße in den bestehenden Einsatzfeldern und darüberhinaus in Massenanwendungen mit hohem Kostendruck einzusetzen. Interessante Perspektiven bestehen insbesondere im Automobilbau [43, 44], wo der Einsatz von Titan und seinen Legierungen aufgrund ihrer hohen Kosten bisher auf das Luxussegment beschränkt ist. Als Massenprodukt würden Titanwerkstoffe durch Verringerung der Fahrzeugmasse und Verbesserung des Motorenwirkungsgrades maßgeblich zur Reduzierung von Kraftstoffverbrauch und Emissionen beitragen. Weiterhin ließe sich die Lebensdauer von korrosionsbeanspruchten Bauteilen wie beispielsweise Abgasanlagen deutlich steigern. Eine Verringerung der zu beschleunigenden Masse könnte alternativen Antriebssystemen wie z. B. Elektromotoren und Hybridsystemen zum Durchbruch verhelfen. Auch in zahlreichen weiteren Einsatzfeldern würden sich Titan und Titanlegierungen als Gebrauchswerkstoffe etablieren.

1.2 Zielsetzung und Methodik

Das Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, in Ergänzung zur konventionellen Gewinnungsrouten ein Konzept zur pyrometallurgischen Gewinnung kostengünstiger Titanwerkstoffe für den Einsatz in Massenanwendungen zu entwickeln, dass die in Abschnitt 1.1 genannten

Anforderungen erfüllt. Dabei werden elektrochemische Verfahren aufgrund ihrer oben genannten, wesentlichen Nachteile ausgeschlossen.

Um geeignete Verfahrenskonzepte zu erarbeiten, sollen ausgehend vom jeweiligen Forschungs- und Technikstand die grundlegenden thermodynamischen, kinetischen, verfahrenstechnischen und wirtschaftlichen Verhältnisse geklärt und mit entsprechenden Literaturaussagen verglichen werden.

Die vorliegende Arbeit hat hingegen *nicht* zum Ziel, die Grundlagen der Metallurgie des Titans oder den gegenwärtigen Forschungs- und Technikstand geschlossen darzustellen. Zu diesem Zweck sei auf die zahlreichen publizierten Standardwerke, Grundsatzartikel und Verfahrensüberblicke verwiesen. Werkstoffkundliche Aspekte werden in der vorliegenden Arbeit nur ansatzweise behandelt.

2 Grundlagen der Reduktion von Titanoxiden

In seinen technisch relevanten Rohstoffen liegt Titan ausnahmslos als Oxid vor¹. Somit geht jede erdenkliche Gewinnungsrouten für Titanmetall von (ggf. vorbehandelten²) oxidischen Einsatzstoffen aus. Die Reduktion des Oxids zum Metall kann prinzipiell auf zweierlei Weise erfolgen: Durch *Direktreduktion* einerseits und durch *Erzeugung und Reduktion einer Zwischenverbindung* andererseits.

Bei der *Direktreduktion* wird das Titanoxid ohne Umweg über Zwischenverbindungen direkt zum Metall reduziert. Gemäß **Abb. 2.1**, **2.2** und **2.3** verläuft dieser Weg unter abnehmendem Sauerstoffpotential vom TiO_2 über verschiedene Suboxide zu einem hochsauerstoffhaltigen Metall. Sauerstoff führt in Titan aufgrund dessen hoher Sauerstofflöslichkeit zwar nicht zu unerwünschter Ausscheidung von festen, flüssigen oder gasförmigen Oxiden, bewirkt gemäß **Abb. 2.4** jedoch eine deutliche Härtesteigerung, die bei geringen Sauerstoffgehalten von Vorteil ist, mit zunehmenden Gehalten jedoch eine unzulässigen Versprödung des Werkstoffs hervorruft. Um den Sauerstoff auf akzeptable Gehalte von wenigen Hundert bis Tausend ppmw abzusenken, ist eine weitere Verringerung des Sauerstoffpotentials erforderlich.

Abb. 2.5 zeigt das modifizierte Stabilitätsdiagramm für verschiedene Titanoxide, sauerstoffhaltiges Titan und sonstige relevante Metall-Metalloxid-Gleichgewichte. Das entsprechende publizierte Stabilitätsdiagramm enthält fälschlicherweise eine Ti-TiO_2 -Gleichgewichtslinie, obwohl die beiden Phasen gemäß dem Ti-O -Phasendiagramm in **Abb. 2.1** nicht miteinander im Gleichgewicht stehen können und zahlreiche Suboxide des Titans existieren. Daher wurde das Diagramm modifiziert, indem Linien für die verschiedenen Titanoxide³ und sauerstoffhaltiges Titan unter Verwendung publizierter thermodynamischer Funktionen und Experimentaldaten konstruiert wurden. Aus dem modifizierten Diagramm ist ersichtlich, dass zum Erreichen eines ausreichend geringen Sauerstoffgehaltes im Titanmetall ein sehr niedriges Sauerstoffpotential erforderlich ist.

Die Mischphasenthermodynamik des Sauerstoffs in Titan ist für geringe Sauerstoffgehalte und hohe Temperaturen kaum untersucht. Insbesondere sind keine belastbaren Daten für Titanbasisschmelzen verfügbar. Grund hierfür dürfte neben experimentellen Schwierigkeiten die Tatsache sein, dass die konventionelle Gewinnung durch den Umweg über das TiCl_4 ⁴ und das Schmelzen im wassergekühlten Kupfertiegel in Vakuum bzw. Inertgas unter weitgehendem Ausschluss von Sauerstoff geschieht, so dass die Mischphasenthermodynamik des Sauerstoffs hierfür von geringer Relevanz ist. In [48] ist zwar die Standard-GIBBS-Energie für die einprozentige Lösung von Sauerstoff in Titan bei 1700 °C angegeben, doch ist zum einen die Methode der Abschätzung aus dem aluminothermischen Gleichgewicht fragwürdig, zum anderen wurde bei der Herleitung vermutlich infolge eines Schreibfehlers offenkundig ein falscher Wert für die Standard-GIBBS-Energie der Al_2O_3 -Bildung verwendet. Der angegebene Wert ist somit von geringem Nutzen, was sich auch darin äußert, dass das ihm entsprechende Sauerstoffpotential nicht mit der extrapolierten Gleichgewichtslinie der einprozentigen Lösung in **Abb. 2.5** übereinstimmt. Durch Extrapolation besagter Gleichgewichtslinien hingegen lässt sich das Sauerstoffpotential in Titanschmelzen recht

¹ siehe Abschnitt 1.1

² siehe Kapitel 3

³ analog zu den Linien der verschiedenen Eisenoxide

⁴ siehe unten

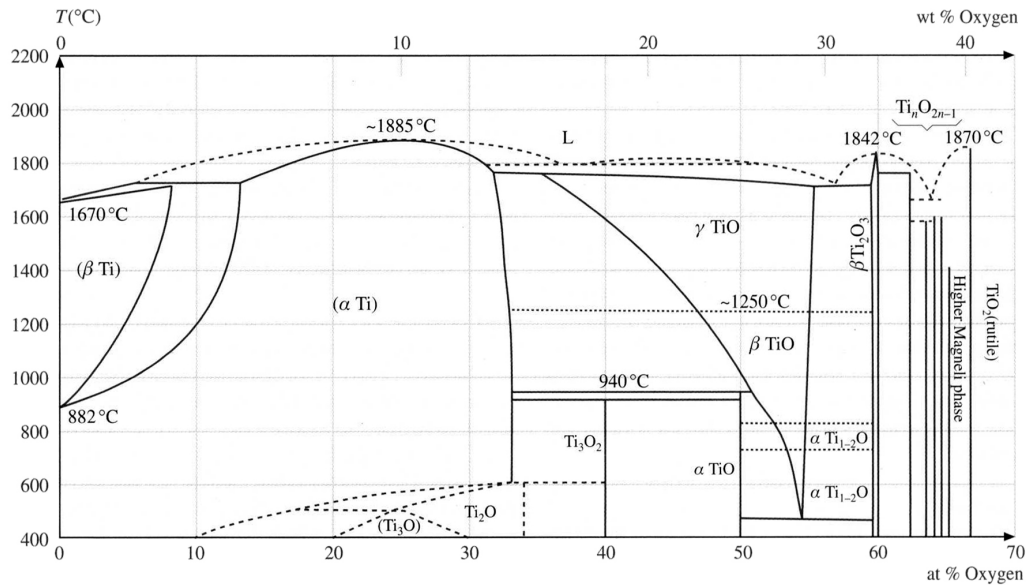


Abbildung 2.1 Ti-O-Phasendiagramm [45]

verlässlich abschätzen.

Durch Zugabe eines Fremdmetalls wird das Sauerstoffpotential in nahezu allen Fällen erhöht, denn die Mehrzahl der Fremdmetalle besitzt eine geringere Sauerstoffaffinität und -löslichkeit als das Titan, so dass die Absenkung der Ti-Aktivität in einer geringeren Sauerstoffaffinität und -löslichkeit der Legierung resultiert. Die thermodynamischen Gleichgewichte der Desoxidation bzw. Reduktion von Reintitan und Ti-Al-Legierungen mit Calcium bestätigen dies⁵.

In $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$ - bzw. CO/CO_2 -Gasgemischen ist das erforderliche, sehr niedrige Sauerstoffpotential nur durch einen äußerst geringen H_2O - bzw. CO_2 -Anteil zu erreichen, so dass eine Direktreduktion mit Gasen infolge unzureichender Gasausnutzung nicht in Frage kommt. Gemäß der C-CO-Linie lässt sich mit Kohlenstoff bei über 2000 $^{\circ}\text{C}$ zwar ein ausreichend niedriges Sauerstoffpotential erreichen, doch wird in Anwesenheit von Kohlenstoff zunächst Titanoxycarbid TiO_xC_y und mit steigender Temperatur schließlich das thermodynamisch sehr stabile⁶ Titancarbid TiC gebildet, so dass eine carbothermische Reduktion unter Kohlenstoffüberschuss ebenfalls ausscheidet. Eine carbothermische Reduktion unter Kohlenstoffunterschuss scheitert an der Sauerstofflöslichkeit des Titans. Damit verbleiben folgende beiden Möglichkeiten für die Direktreduktion:

- *Metallothermische Reduktion:* Hierfür kommen unter den technisch und wirtschaftlich relevanten Reduktionsmetallen gemäß **Abb. 2.5** nur Aluminium und insbesondere Calcium in Frage. Dabei ist zu berücksichtigen, dass das Stabilitätsdiagramm für Standardbedingungen, d. h. für reine Metalle und Oxide bei 1 bar gilt. Bei Abkehr von diesen Bedingungen, beispielsweise im Falle einer verringerten Oxid-Aktivität durch Auflösung in einer Schlacke oder bei Bildung einer Titanlegierung oder -verbindung, ändern sich die Verhältnisse⁷. Silicium ist aufgrund unzureichender Sauerstoffaffinität, starken Legierungsbestrebens mit Titan und mangelnder technischer Reinheit nicht als Reduktionsmetall geeignet [33, 51]. Gleiches gilt für Magnesium, da es unter Standardbedingungen nicht zu ausreichend niedrigen Sauerstoffgehalten führt⁸ [33, 52, 53], keine geeigneten Schlacken für eine signifikante Absenkung

⁵ siehe Abschnitte 4.2.2 und 5.1.1

⁶ vgl. Stabilitätsdiagramm für Carbide [49]

⁷ So wird bei Normaldruck TiO_2 durch Calcium zu Titan, unter Hochvakuum hingegen CaO durch Titan zu gasförmigem Calcium reduziert [50]

⁸ siehe **Abb. 4.25** auf Seite 68

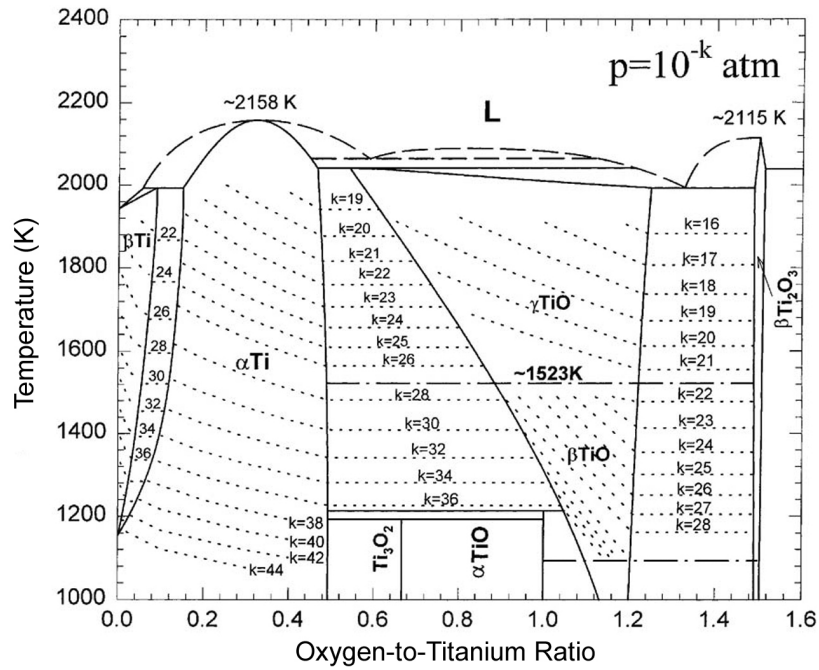


Abbildung 2.2 Berechnetes Ti-O-Phasendiagramm mit Sauerstoffisobaren [46]

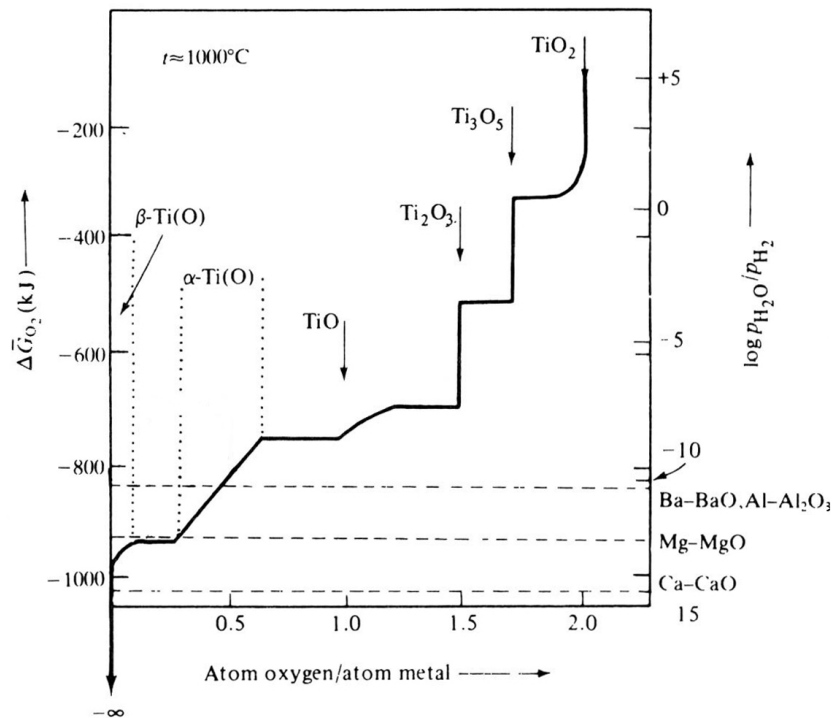


Abbildung 2.3 Experimentell ermittelter Verlauf des Sauerstoffpotentials im System Ti-O bei 1000 °C (frei nach [47])

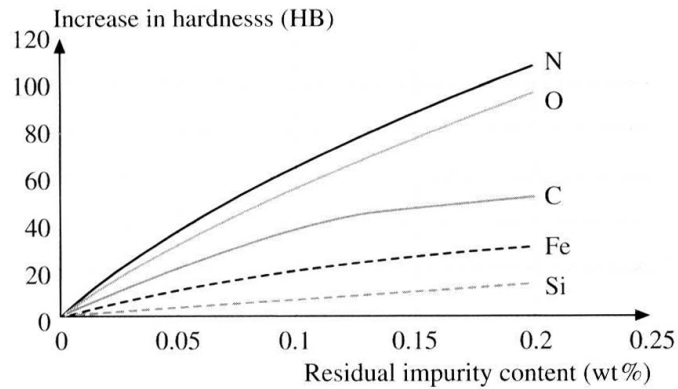


Abbildung 2.4 Einfluss von Fremdelementen auf die Härte von Reintitan [45]

der MgO-Aktivität verfügbar sind, eine Abtrennung des MgO vom Titan durch Lösen in einer Schlacke oder Laugen mit Säure [50, 54] schwer möglich ist und der hohe Mg-Dampfdruck bei gehobenen Temperaturen eine aufwendige Druckmetallurgie erforderlich macht. Neben dem thermodynamischen Gleichgewicht bestimmen Aspekte der Kinetik (Aggregatzustände der Metall- und der Oxidphase), Verfahrenstechnik (Verdampfung, Phasentrennung etc.), Werkstoffkunde (Verunreinigung des Titans) und Wirtschaftlichkeit (Kosten des Reduktionsmetalls, Anlagenkosten, Raum-Zeit-Ausbeute, Verwertung von Nebenprodukten etc.) die Wahl des Reduktionsmetalls. Metallothermische Verfahren sind zwar mit Kosten für das Reduktionsmetall belastet, lassen sich jedoch zumeist unter hoher Raum-Zeit-Ausbeute mit einfacher Verfahrenstechnik betreiben und sind auch im Falle geringer Chargengrößen wirtschaftlich.

- *Elektrochemische Reduktion:* Da eine Reduktion durch Elektronenübertragung infolge einer elektrochemischen Potentialdifferenz geschieht, kann das Sauerstoffpotential durch Anlegen einer entsprechend hohen Spannung an Elektroden theoretisch beliebig weit abgesenkt werden, so dass der minimal erreichbare Sauerstoffgehalt im Titan durch elektrochemische Reduktion im Gegensatz zur metallothermischen Reduktion nicht begrenzt ist. Zudem kann anstelle eines Reduktionsmetalls direkt elektrische Energie als Reduktionsmittel verwendet werden. Diesen wesentlichen Vorteilen gegenüber stehen die in Abschnitt 1.1 genannten grundsätzlichen und titanspezifischen Nachteile der elektrochemischen Verfahren, die deren Eignung für die alternative Gewinnung kostengünstiger Titanwerkstoffe bezweifeln lassen.

Die partielle Reduktion des TiO_2 zu Suboxiden erfolgt gemäß **Abb. 2.3** und **2.5** bereits bei deutlich höheren Sauerstoffpotentialen. Zudem ist das Titan in den höherwertigen Oxiden vor einer Carbid- bzw. Oxycarbid-Bildung geschützt. Damit ergibt sich die Möglichkeit, durch eine Vorreduktion mit Kohlenstoff oder Gasgemischen einen Teil des Sauerstoffs vorab zu entfernen, um die anschließende Hauptreduktion zum Titanmetall zu entlasten.

Bei der *Erzeugung und Reduktion einer Zwischenverbindung* wird das Titanoxid in einem ersten Schritt zunächst in eine Titanverbindung überführt, wobei der Sauerstoff vollständig abgetrennt wird. Die Titanverbindung wird im Bedarfsfall gereinigt und anschließend im zweiten Schritt metallothermisch oder elektrochemisch zu metallischem Titan reduziert. Durch den Umweg über eine Zwischenverbindung wird die Problematik der hohen Sauerstoffaffinität und -löslichkeit des Titans umgangen und ggf. eine weitgehende Abtrennung sonstiger Verunreinigungen durch Raffination der Verbindung ermöglicht.

Als mögliche Verbindungen kommen Bromide, Chloride, Fluoride, Iodide und Sulfide des Titans in Betracht. Gemäß dem Stabilitätsdiagramm für Titanverbindungen in **Abb. 2.6**

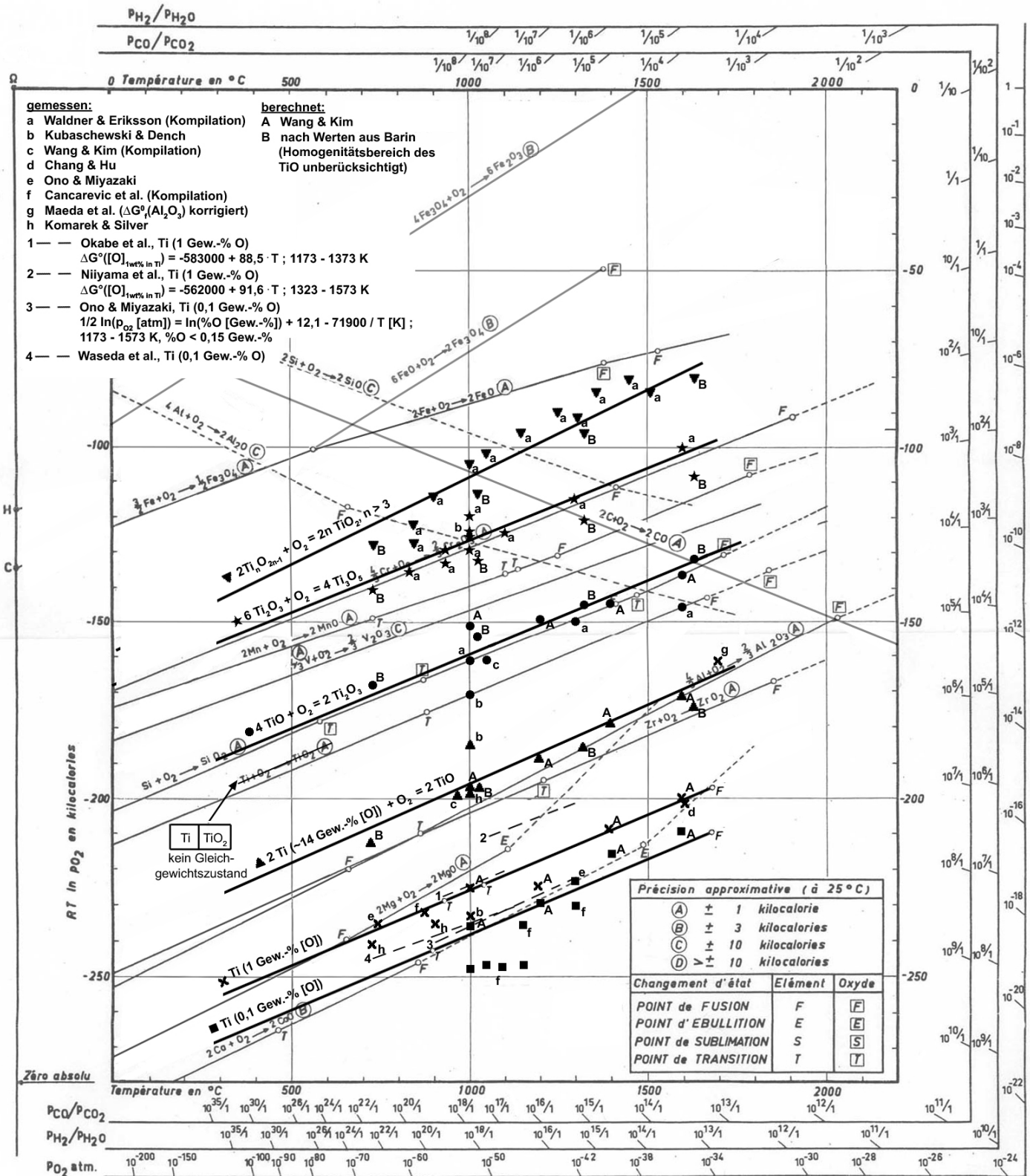


Abbildung 2.5 Stabilitätsdiagramm für Oxide (frei nach [55], modifiziert nach Daten aus [46, 48, 56–65])

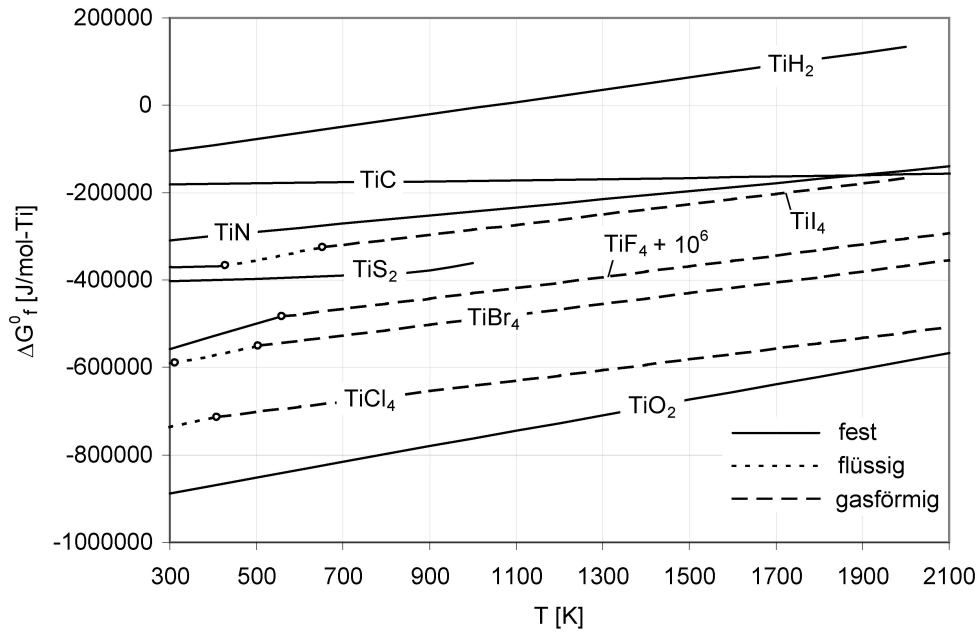


Abbildung 2.6 Stabilitätsdiagramm für Titanverbindungen nach Daten aus [65]

besitzen die entsprechenden Verbindungen eine höhere thermodynamische Stabilität als TiC. Infolgedessen können sie unter Standardbedingungen durch carbothermische Reduktion des Titanoxids unter Anwesenheit des entsprechenden Fremdelementes erzeugt werden, ohne dass es zur Bildung des Carbids kommt. Die Wahl der Titanverbindung richtet sich u. a. nach den Kosten des Fremdelementes, den Anforderungen der Prozessstufen zur Erzeugung, Raffination und Reduktion der Zwischenverbindung (Thermodynamik, Kinetik, Phasentrennung etc.), der Rezyklier- bzw. Verwertbarkeit der Reduktionsprodukte sowie nach der Korrosivität und Toxizität von Fremdelement und Zwischenverbindung. Die konventionelle Titangewinnung verwendet als Zwischenverbindung Titan-tetrachlorid TiCl_4 . Die wesentlichen Gründe hierfür sind, dass Chlor vergleichsweise preiswert und unproblematisch ist, TiCl_4 durch Carbochlorierung titanoxidreicher Einsatzstoffe verhältnismäßig einfach und kontinuierlich erzeugt, durch fraktionierte Destillation hervorragend gereinigt und gemäß **Abb. 4.15** auf Seite 61 mit Magnesium bzw. Natrium⁹ zu Titanmetall hinreichender Reinheit reduziert werden kann, und dass die Reduktionsprodukte MgCl_2 bzw. NaCl weitgehend vom Titanschwamm getrennt und durch konventionelle Schmelzflusselektrolyse zum jeweiligen Reduktionsmetall und Chlor aufgearbeitet werden können. Andere Titanverbindungen besitzen gegenüber dem Chlorid keine für die Titangewinnung entscheidenden Vorteile und werden daher nicht verwendet [18, 24, 33–35, 66].

Das Zwischenprodukt TiCl_4 hat gemäß **Abb. 1.2** auf Seite 3 einen beträchtlichen Anteil an den Kosten des Titanschwamms. Eine wesentliche Kostensenkung als zentrale Zielsetzung einer alternativen Gewinnungsroute ist folglich mit TiCl_4 -basierten Prozessen nicht zu erzielen. Gleiches gilt in noch stärkerem Maße für die übrigen Zwischenverbindungen. Damit kommen ausschließlich Verfahren der Direktreduktion für die alternative Gewinnung kostengünstiger Titanwerkstoffe in Betracht.

Eine Ausnahme hiervon könnte die Titangewinnung aus carbothermisch erzeugten Vorlegierungen und Schrott durch Destillation und nachgeschaltete Disproportionierung von Subchloriden sein [24, 33, 34, 67–71]. Die Disproportionierung des Subchlorids ersetzt hier-

⁹ Geeignete Reduktionsmetalle haben eine höhere Chloraffinität als Titan, gehen mit diesem keine Legierung ein und sind preiswert; daher Verwendung von Magnesium im KROLL- bzw. Natrium im HUNTER-Verfahren

bei der metallothermischen Reduktion des TiCl_4 bei der konventionellen Gewinnungsrouten. Ein analoges Verfahren zur Aluminiumgewinnung wurde bis in den Pilotmaßstab entwickelt¹⁰. Da jedoch die physikalisch-chemischen Verhältnisse im Falle des Titans weniger günstig liegen, die erforderliche Kreislaufführung von TiCl_3 bzw. TiCl_4 aufwendig sein dürfte und Schwierigkeiten hinsichtlich der Kinetik, der Phasentrennung, der Korrosivität der Subchloride und der Morphologie des anfallenden Titans zu erwarten sind, wird dieses Gewinnungskonzept in der vorliegenden Arbeit nicht weiter behandelt.

¹⁰ siehe Abschnitt 4.2.1

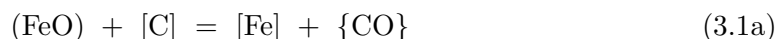
3 Modifizierte Erzeugung von Titanschlacke

Die Vorkommen titanhaltiger Rohstoffe sind zwar beträchtlich, doch liegt ein Großteil davon in Form eisenhaltiger Ilmenite (FeTiO_3) und Titanomagnetite ($\text{Fe}(\text{Fe}, \text{Ti})_2\text{O}_4$) vor. Um diese Erze für die Titangewinnung nutzbar zu machen, ist über physikalische Aufbereitungsmaßnahmen hinaus eine chemische Abtrennung des Eisenanteils unter Anreicherung des Titanoxids erforderlich. Zu diesem Zweck werden gegenwärtig verschiedene hydrometallurgische Verfahren¹ großtechnisch betrieben, deren Anreicherungsgrad, Wirtschaftlichkeit, Energieeffizienz oder Umweltverträglichkeit allerdings für einen Einsatz im Rahmen der alternativen Titangewinnung nicht ausreicht. Ebenso wenig geeignet, wenn auch technisch machbar ist die Eisenabtrennung durch selektive Chlorierung [23] oder Bildung gasförmigen Carbonyls [72]. Pyrometallurgische Hochtemperaturprozesse sind hierfür grundsätzlich besser geeignet, da sie mit kostengünstigen Einsatzstoffen und einfacher Verfahrenstechnik unter hoher Raum-Zeit-Ausbeute, Energieeffizienz und Umweltverträglichkeit betrieben werden können und die Abtrennung des Eisens als verkaufsfähiges Roheisen gestatten. Im Folgenden werden zunächst die thermodynamischen Grundlagen eines derartigen Prozesses dargestellt, um anschließend das konventionelle sowie ein konzipiertes, modifiziertes Verfahren zu diskutieren.

3.1 Thermodynamische Grundlagen

Pyrometallurgische Hochtemperaturprozesse laufen zumeist unter weitgehender Annäherung an das jeweilige thermodynamische Gleichgewicht ab. Im ersten Ansatz genügt es daher, die zugrunde liegenden thermodynamischen Gleichgewichte zu erörtern.

Das *Hauptziel* bei der Erzeugung von Titanschlacke liegt darin, die Eisenoxide in den Rohstoffen möglichst weitgehend abzutrennen, indem durch selektive carbothermische Reduktion des Eisens eine eisenarme, titanreiche Schlackenschmelze und eine eisenreiche, titanarme Metallschmelze erzeugt und voneinander getrennt werden. Das Gleichgewicht der FeO-Reduktion lautet:



$$x_{\text{FeO}} = \frac{a_{\text{Fe}} \cdot p_{\text{CO}}}{\gamma_{\text{FeO}} \cdot a_{\text{C}}} \cdot \left(\exp \left(-\frac{\Delta G_{(3.1a)}^0}{R \cdot T} \right) \right)^{-1} \quad (3.1b)$$

$$\Delta G_{(3.1a)}^0 (1000 - 2300 \text{ K}) = (146434 - 142,0 \cdot T) \frac{\text{J}}{\text{mol-FU}} [65] \quad (3.1c)$$

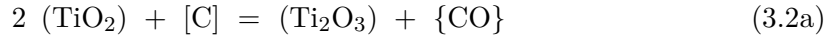
Dabei wird der CO_2 -Anteil im Gas im Anbetracht der Lage des BOUDOUARD-Gleichgewichtes bei hohen Temperaturen vernachlässigt, wie es auch in [73, 74] geschehen ist. Ebenso wenig müssen unter den reduzierenden Bedingungen die höherwertigen Eisenoxide

¹ Erzeugung von „synthetischem Rutil“ im BECHER- bzw. BENILITE-Verfahren oder Nachbehandlung von Titanschlacke („UGS – Upgraded Slag“)

berücksichtigt werden.

Um das Eisenoxid möglichst weitgehend aus der Schlacke zu reduzieren, werden unter Normaldruck, d. h. einem CO-Partialdruck gleich Eins, gemäß Gleichung (3.1b) eine möglichst hohe Temperatur und Kohlenstoffaktivität gefordert. Weiterhin sollte der FeO-Aktivitätskoeffizient möglichst groß und die Fe-Aktivität möglichst klein sein. Diese beiden Größen werden durch die Mischphasenthermodynamik der Oxid- bzw. Metallphase bestimmt und lassen sich durch Fremdoxide bzw. -metalle beeinflussen.

Unter den zur FeO-Reduktion erforderlichen Prozessbedingungen wird zudem das vierwertige partiell zum dreiwertigen Titanoxid reduziert:



$$\frac{x_{\text{Ti}_2\text{O}_3}}{x_{\text{TiO}_2}^2} = \frac{\gamma_{\text{TiO}_2}^2 \cdot a_{\text{C}}}{\gamma_{\text{Ti}_2\text{O}_3} \cdot p_{\text{CO}}} \cdot \exp\left(-\frac{\Delta G_{(3.2a)}^0}{R \cdot T}\right) \quad (3.2b)$$

$$\Delta G_{(3.2a)}^0 (1000 - 2300 \text{ K}) = (269412 - 185,44 \cdot T) \frac{\text{J}}{\text{mol-FU}} [65] \quad (3.2c)$$

Der Anschaulichkeit halber nicht berücksichtigt werden hierbei die zahlreichen weiteren Suboxide, deren Oxidationszustand zwischen demjenigen des Ti_2O_3 und des TiO_2 liegt².

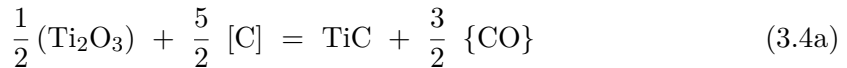
Das Sauerstoffpotential des Systems wird durch folgendes Gleichgewicht festgelegt:



$$p_{\text{O}_2} = \left(\frac{p_{\text{CO}}}{a_{\text{C}}}\right)^2 \cdot \left(\exp\left(-\frac{\Delta G_{(3.3a)}^0}{R \cdot T}\right)\right)^{-2} \quad (3.3b)$$

Es ist demnach bei vorgegebenem Druck durch die Kohlenstoffaktivität und die Temperatur bestimmt.

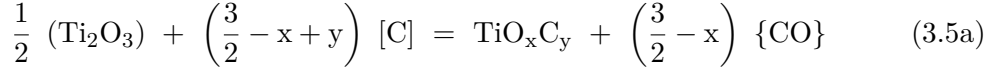
Weiterhin ist im System C-Fe-O-Ti unter den hier betrachteten Bedingungen die Bildung von Titancarbid und -oxicarbid möglich:



$$a_{\text{TiC}} = \frac{\gamma_{\text{Ti}_2\text{O}_3}^{1/2} \cdot x_{\text{Ti}_2\text{O}_3}^{1/2} \cdot a_{\text{C}}^{5/2}}{p_{\text{CO}}^{3/2}} \cdot \exp\left(-\frac{\Delta G_{(3.4a)}^0}{R \cdot T}\right) \quad (3.4b)$$

$$\Delta G_{(3.4a)}^0 (1000 - 2300 \text{ K}) = (380505 - 236,4 \cdot T) \frac{\text{J}}{\text{mol-FU}} [65] \quad (3.4c)$$

² vgl. Phasendiagramm Ti-O in **Abb. 2.1** auf Seite 7



$$a_{\text{TiO}_x\text{C}_y} = \frac{\gamma_{\text{Ti}_2\text{O}_3}^{1/2} \cdot x_{\text{Ti}_2\text{O}_3}^{1/2} \cdot a_{\text{C}}^{3/2-x+y}}{p_{\text{CO}}^{3/2-x}} \cdot \exp\left(-\frac{\Delta G_{(3.5a)}^0}{R \cdot T}\right) \quad (3.5b)$$

Im Gegensatz zum Carbid weist das Oxicarbid eine variable Stöchiometrie auf. Beide Phasen werden wegen ihrer geringen Löslichkeit im Metall und im Oxid als reine Stoffe angenommen.

Die Vermeidung der Carbid- und Oxicarbid-Bildung ist eine wesentliche *Nebenbedingung* an die Prozessführung. Andernfalls führen in der Schlacke suspendierte Carbid- oder Oxicarbid-Partikel dazu, dass sich die scheinbare Viskosität der Phase stark erhöht, wodurch die Phasentrennung zwischen Metall und Schlacke sowie der Ofengang erheblich behindert werden. Noch gravierender ist jedoch die Verschleppung des Kohlenstoffs mit der Titanschlacke in die nachfolgenden Prozessstufen. Um die Carbid- und Oxicarbid-Bildung zu unterbinden, werden bei vorgegebenem CO-Partialdruck gemäß Gleichungen (3.4b) und (3.5b) möglichst niedrige Temperaturen, Kohlenstoffaktivitäten und Aktivitätskoeffizienten der Titanoxide gefordert.

Im Reaktionssystem C-Fe-O-Ti sind unter relevanten Temperaturen somit folgende Gleichgewichte simultan zu berücksichtigen:

- Reduktion von FeO zu Eisen
- Partielle Reduktion von TiO_2 zu Ti_2O_3
- Bildung von Titancarbid bzw. -oxicarbid

Die Prozessführung ist dann optimal, wenn eine möglichst weitgehende Reduktion des FeO erreicht wird, ohne dass es zur Bildung des Carbids oder Oxicarbids kommt. Demgegenüber ist die partielle Reduktion des Titanoxids keine eigenständige Zielvorgabe, sondern stellt sich als Nebeneffekt ein.

Folgende thermodynamischen Größen bestimmen bei gegebenem Druck den Zustand des Systems und damit die Lage der verschiedenen Gleichgewichte:

- Temperatur
- Kohlenstoffaktivität
- Fe-Aktivität im Metall, Aktivitätskoeffizienten des FeO und der Titanoxide in der Schlacke

Die Gleichgewichte der FeO-Reduktion und der Carbid- bzw. Oxicarbid-Bildung stellen einander widersprüchliche Anforderungen: Für eine weitgehende FeO-Reduktion sollen Temperatur und Kohlenstoffaktivität möglichst hoch, für eine Unterdrückung der Carbid- und Oxicarbid-Bildung hingegen möglichst niedrig sein. Daher muss ein geeigneter Kompromiss gefunden werden. Der Aktivitätskoeffizient des Eisenoxids in der Schlacke sollte möglichst groß, diejenigen der Titanoxide dagegen möglichst klein sein.

Die gegensätzlichen Forderungen lassen sich anhand des POURBAIX-Diagrammes für das System C-Fe-O-Ti in **Abb. 3.1** veranschaulichen. Zur Konstruktion des Schaubildes wurde das publizierte Diagramm des Systems C-O-Ti um das Gleichgewicht Fe-FeO erweitert und das Gleichgewicht C-CO korrigiert. Das Diagramm gilt für reine Stoffe, was für die Titanoxide mit ihren hohen Gehalten in der Schlacke ebenso näherungsweise zutreffend

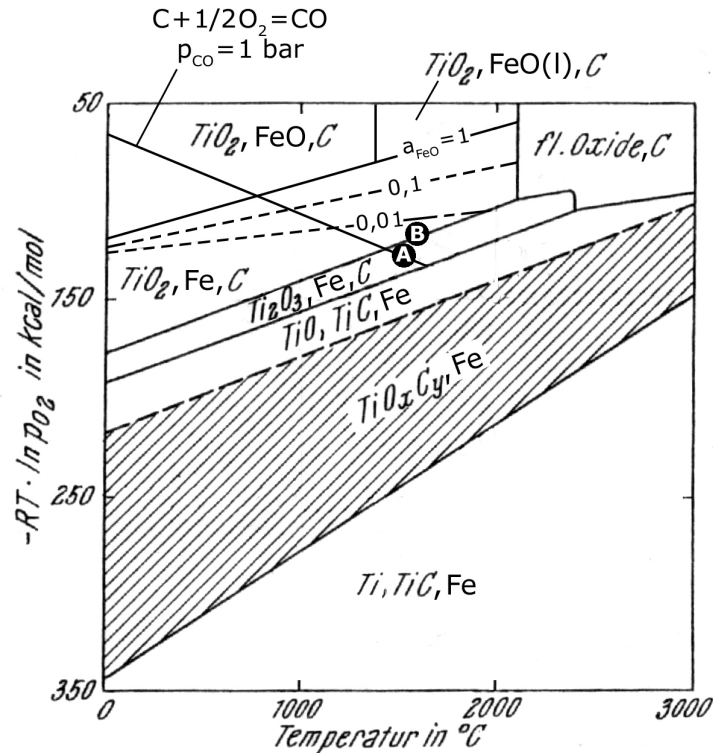


Abbildung 3.1 POURBAIX-Diagramm des Systems C-Fe-O-Ti (frei nach [75], erweitert nach Daten aus [65]); Erläuterung der gekennzeichneten Zustandspunkte im Text

ist wie für das Carbid- bzw. Oxicarbid. Für das FeO mit seinen geringen Gehalten in der Schlacke hingegen trifft dies nicht zu, weshalb das Fe-FeO-Gleichgewicht zusätzlich für verringerte FeO-Aktivitäten dargestellt ist. Weiterhin ist ein CO-Partialdruck gleich Eins entsprechend einem Prozess unter Normaldruck angenommen. Kohlenstoff liege nicht im Überschuss, sondern lediglich in stöchiometrisch ausreichender Menge vor, um den Sauerstoff vollständig zu entfernen³. Damit geht er mit fortschreitender Reduktion von der freien in die als Carbid oder Oxicarbid gebundene Form mit entsprechend abgesenkter Aktivität über. Diese Annahme hat jedoch keinen Einfluss auf den hier interessierenden Bereich bis zum Beginn der Carbid- bzw. Oxicarbid-Bildung.

Solange noch freier Kohlenstoff vorliegt, d. h. die Kohlenstoffaktivität gleich Eins ist, liegt aufgrund des ebenfalls vorgegebenen CO-Partialdruckes auch das Sauerstoffpotential fest, und das System befindet sich zwangsläufig auf der Linie des C-CO-Gleichgewichtes. Die Temperatur bestimmt die Position des Zustandspunkt auf dieser Linie und damit, welche Eisen- und Titanphasen im System vorliegen. Der optimale Zustandspunkt „A“ liegt im Zustandsfeld Ti_2O_3 -Fe möglichst nahe am Feld Fe-TiO-TiC. Daraus ergibt sich die optimale Temperatur. Ersichtlich ist weiterhin, dass mit abnehmender FeO-Aktivität der Existenzbereich von metallischem Eisen und Titanoxiden, d. h. der Zielbereich eingeengt wird, wodurch die Anforderungen an die Genauigkeit der Prozessführung steigen. Punkt „B“ repräsentiert den theoretischen Gleichgewichtszustand des technischen Verfahrens, der dort aufgrund kinetischer Hemmnisse jedoch nicht erreicht wird⁴.

Obschon das Schaubild die wesentliche Problematik verdeutlicht, eignet es sich nicht zur quantitativen Beschreibung realer Systeme, in denen als zusätzliche Parameter neben der Temperatur noch die Kohlenstoffaktivität und die Aktivitäten bzw. Aktivitätskoeffizienten in der Metall- und Oxidphase zu berücksichtigen sind, wodurch sich die Zustandsfelder im

³ Diese Annahme wurde getroffen, da das Schaubild ursprünglich zur Untersuchung der *carbido*thermischen Metallgewinnung erstellt wurde.

⁴ siehe Abschnitt 3.2

Diagramm entsprechend verschieben. Um quantitative Aussagen treffen zu können, muss die Mischphasenthermodynamik der Metall-, Oxid- und Oxicarbide-Phase bekannt sein. Diese wird in den nachfolgenden Abschnitten an passender Stelle diskutiert.

Um die zuvor diskutierten thermodynamischen Einflussgrößen zu steuern, stehen folgende Prozessparameter zur Verfügung:

- Temperatur
- Kohlenstoffanteil in der Einsatzmischung
- Metallische oder oxidische Zuschlagstoffe

Neben der bereits angesprochenen Vermeidung der Carbide- und Oxicarbide-Bildung sind folgende *Nebenbedingungen* wesentlich:

- Metall- und Oxidphase müssen zur Gewährleistung einer hinreichenden Kinetik und Phasentrennung ausreichend fluid sein, d. h.
 - ausreichend hohe Prozesstemperatur
 - ausreichend niedrige Schmelzpunkte und Viskositäten der Metall- und Oxidphase
- Erzeugung einer geeigneten Titanschlacke für die nachfolgenden Prozessstufen
- Erzeugung eines absatzfähigen Metalls

Die Anforderungen der nachfolgenden Prozessstufen an das Produkt Titanschlacke führen dazu, dass für die alternative pyrometallurgische Titangewinnung ein modifiziertes Verfahren zur Erzeugung von Titanschlacke ins Blickfeld rückt.

3.2 Konventionelles Verfahren

Die konventionelle Erzeugung von Titanschlacke erfolgt durch partielle carbothermische Reduktion von Ilmenit im Elektroreduktionsofen mit arteigenem Feuerfest⁵ bei etwa 1600 bis 1700 °C [73, 74, 76–79]. Der wesentliche Prozessparameter ist der Anteil des Reduktionsmittels Kohlenstoff, das im Unterschuss zugegeben wird [73, 76, 78, 80–82]. **Tab. 3.1** und **Abb. 3.2** zeigen typische chemische Zusammensetzungen konventionell erzeugter Titanschlacken. Mit Ausnahme des Eisens, Schwefels und Phosphors sammeln sich die durch Erzkonzentrat und Reduktionsmittel eingebrachten Verunreinigungen überwiegend in der Schlacke [74, 78, 81, 83]. Als Metallphase fällt Eisen mit etwa 1,5 bis 3 % C an, das durch anschließendes Entschwefeln und Legieren zu verkaufsfähigem Roheisen raffiniert wird.

Die hohen Schmelzpunkte reiner Titanoxide machen für eine wirtschaftliche, energieeffiziente Prozessführung den Einsatz eines Flussmittels erforderlich. Im konventionellen Verfahren wird dazu FeO verwendet, indem nur ein Teil der mit den Rohstoffen eingebrachten Eisenoxide in die Metallphase reduziert wird, während ein Restgehalt an FeO als „arteigenes“ Flussmittel in der Schlacke verbleibt [23, 76, 80, 84]. **Abb. 3.3** zeigt den Bereich der homogenen Schmelze und die Lage konventioneller Titanschlacken im FeO-TiO₂-TiO_{1,5}-Phasendiagramm. Für ausreichend niedrige Schmelzpunkte sind demnach FeO-Gehalte

⁵ siehe unten

Tabelle 3.1 Typische chemische Zusammensetzung konventioneller Titanschlacken [76]; Angaben in Gew.-%

	Kanada	Südafrika
TiO ₂	59	53
Ti ₂ O ₃	12	28
FeO	11	13
Fe ₂ O ₃	0	0
Fe _{met}	0,6	0,4
MgO	6	1
CaO	0,6	0,5
Al ₂ O ₃	5	1
SiO ₂	4	1,5
MnO ₂	0,2	1,7
Cr ₂ O ₃	0,3	0,2
V ₂ O ₅	0,4	0,2
P ₂ O ₅	0,03	0,03
C	0,02	0,01
S	0,06	0,05

von mindestens 10 % erforderlich. In [85] wird folgende, empirisch ermittelte Beziehung angegeben:

$$T_{\text{Liquidus}} [\text{°C}] = 1780 - 8,02 \cdot (\text{FeO}) [\text{Gew.-%}] \quad (3.6)$$

Konventionelle Titanschlacken werden überwiegend für das nachgeschaltete Chlorid- bzw. Sulfatverfahren produziert. Dort ist der FeO-Anteil zwar unvorteilhaft, da Nebenprodukte anfallen, die aufgearbeitet oder entsorgt werden müssen⁶. Dennoch ist FeO im Rahmen des wirtschaftlich und technisch Machbaren in begrenzten Gehalten tolerabel. Neben FeO tragen in geringem Maße auch Ti₂O₃ und Verunreinigungen wie MgO zur Schmelzpunktserniedrigung bei.

Die Schmelzpunkte der im Diagramm gekennzeichneten Titanschlacken liegen bei etwa 1550 bis 1650 °C; [74] nennt einen Wert von 1650 °C. Die Prozesstemperatur liegt nur geringfügig über diesen Werten, d. h. der Prozess wird nahe am Schmelzpunkt der Schlacke betrieben. Infolgedessen erstarrt die kaum überhitzte Schlacke in den kalten Bereichen des Ofens außerhalb des Einflussbereiches des Strompfades. Insbesondere bildet sich auf der MgO-Ausmauerung eine Schicht fester Schlacke, die als arteigenes Feuerfest fungiert und dadurch einen direkten Kontakt zwischen der flüssigen Schlacke und dem artfremden Feuerfest verhindert. Dies ist unbedingt erforderlich, um einerseits die Verunreinigung der Schlacke mit artfremdem Feuerfestoxid wie MgO und andererseits den Verschleiß des Feuerfests durch die aggressive Schlacke zu vermeiden [74, 82, 83, 86, 87]. Der Einsatz von Graphit-Feuerfest verbietet sich durch die Notwendigkeit, den Prozess mit Kohlenstoffunterschuss zu betreiben, um einen ausreichenden FeO-Gehalt in der Schlacke zu erreichen und die Bildung unerwünschter Titancarbide und -oxycarbide auszuschließen [88].

Außer FeO sind keine geeigneten Flussmittel verfügbar. Die schmelzpunktserniedrigende Wirkung von Al₂O₃ ist unzureichend [23, 90]. Gleiches gilt für SiO₂, das außerdem in beträchtlichem Umfang in die Schmelze reduziert oder als gasförmiges SiO entweichen würde und im Chloridverfahren zu Problemen führt [23, 91]. MgO eignet sich nur eingeschränkt zur Schmelzpunktserniedrigung, zumal es unter den hohen Temperaturen und niedrigen Mg-Partialdrücken⁷ merklich zu gasförmigem Magnesium reduziert würde [91].

⁶ Eisenchloride im Chlorid- bzw. Eisensulfat im Sulfatverfahren

⁷ infolge des Verdünnungseffektes durch den CO-Abgasstrom

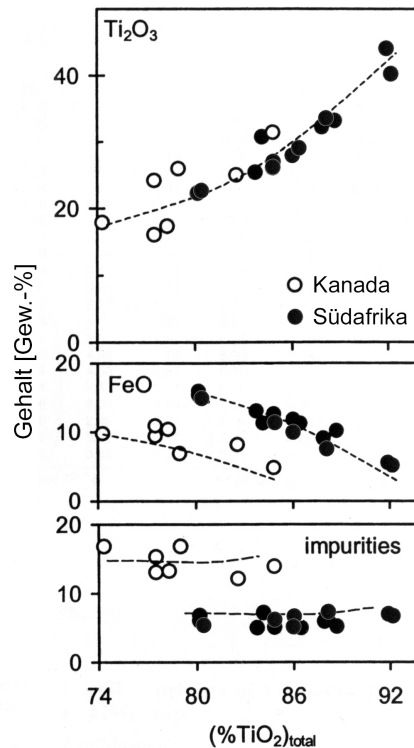


Abbildung 3.2 Chemische Zusammensetzung konventioneller Titanschlacken (frei nach [81])

Ein prinzipiell gut geeignetes Flussmittel ist hingegen CaO . Das System CaO-TiO_2 weist gemäß **Abb. 3.4** bei moderaten CaO -Gehalten von etwa 15 bis 20 % CaO ein eutektisches Schmelzpunktsminimum von rund 1450 °C auf. Vergleichbares gilt auch für das System $\text{CaO-Ti}_2\text{O}_3$ [92]. Als kostengünstige CaO -Träger stehen Branntkalk, Perowskit CaTiO_3 sowie kalkreiche, rezyklierte Raffinationsschlacke⁸ zur Verfügung. Verhindert wird der Einsatz von CaO jedoch durch die Anforderungen der nachfolgenden Prozessstufen. Im Chloridverfahren wird das CaO bei der Carbochlorierung gemäß **Abb. 4.15** auf Seite 61 in CaCl_2 umgesetzt. Im Gegensatz zu den Chloriden des Titans, des Eisens und der meisten übrigen Verunreinigungen ist CaCl_2 unter den dort herrschenden Prozessbedingungen flüssig und sammelt sich im Reaktor an. Infolgedessen muss der kontinuierliche Prozess unterbrochen werden. Zudem werden Chlorausnutzung und Raum-Zeit-Ausbeute durch Verringerung der verfügbaren Phasengrenzfläche zwischen chlorhaltigem Gas und zu chlorierenden Partikeln beeinträchtigt [23, 69, 74, 84]. Gleiches gilt auch für MgO bzw. MgCl_2 sowie MnO bzw. MnCl_2 . Die Chlorierung in einer Salzsäure oder eine vorgeschaltete selektive Laugung der Erdalkalioxide sind zwar technisch möglich, aber unwirtschaftlich [93]. Auch im Sulfatverfahren werden geringe, wenn auch weniger restriktierte CaO -Gehalte gefordert. Hier kommt es beim schwefelsauren Aufschluss der Schlacke zur Bildung von Calciumsulfat CaSO_4 , das beim anschließenden Aufkonzentrieren der Dünnsäure ausfällt und sich an den Wärmetauscherflächen festsetzt. Von dort lässt es sich nur mechanisch unter entsprechend hohem Aufwand und langen Stillstandszeiten entfernen. Zudem beeinträchtigt es den Wärmedurchgang erheblich [94, 95]. Zusammenfassend sind in **Tab. 3.2** die im Chlorid- bzw. Sulfatverfahren tolerablen Höchstgehalte an Verunreinigungen in Titanschlacke angegeben.

Der Schmelzpunkt der Metallphase kann anhand des C-Fe-Phasendiagrammes [96] zu etwa 1300 bis 1400 °C abgeschätzt werden und liegt damit deutlich unter der Prozesstemperatur und dem Liquiduspunkt der Schlacke.

⁸ siehe Kapitel 4

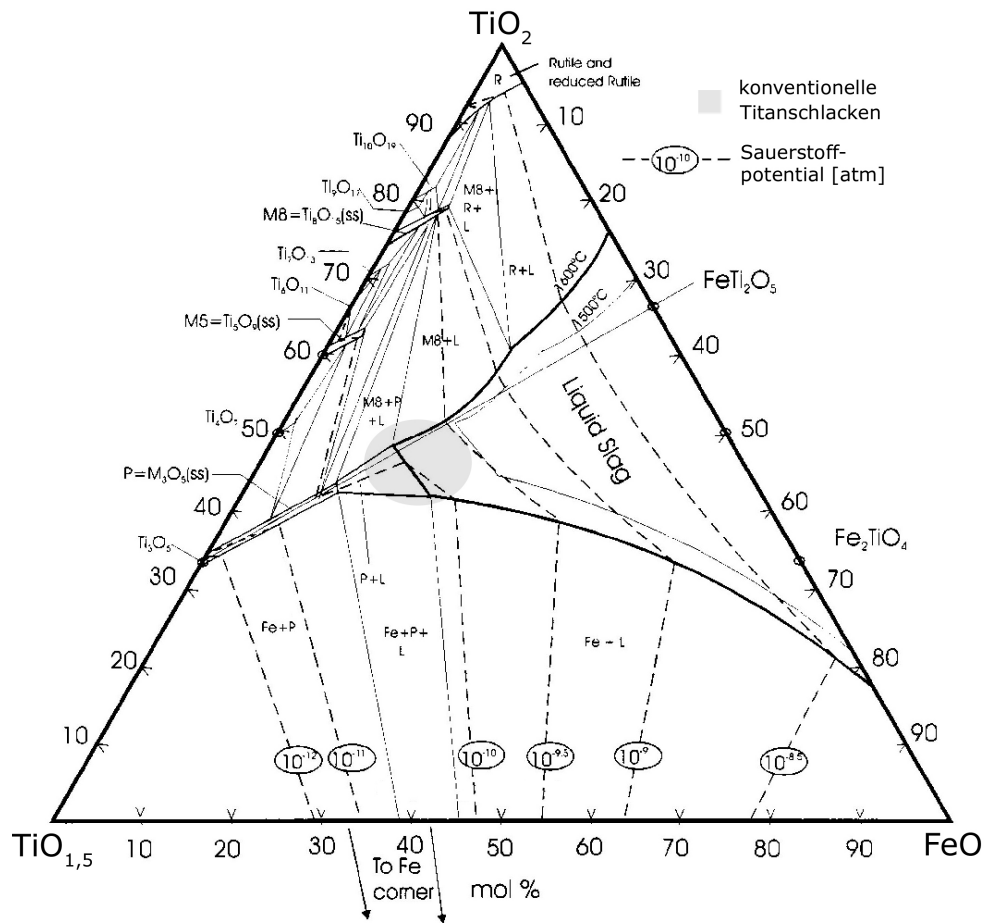
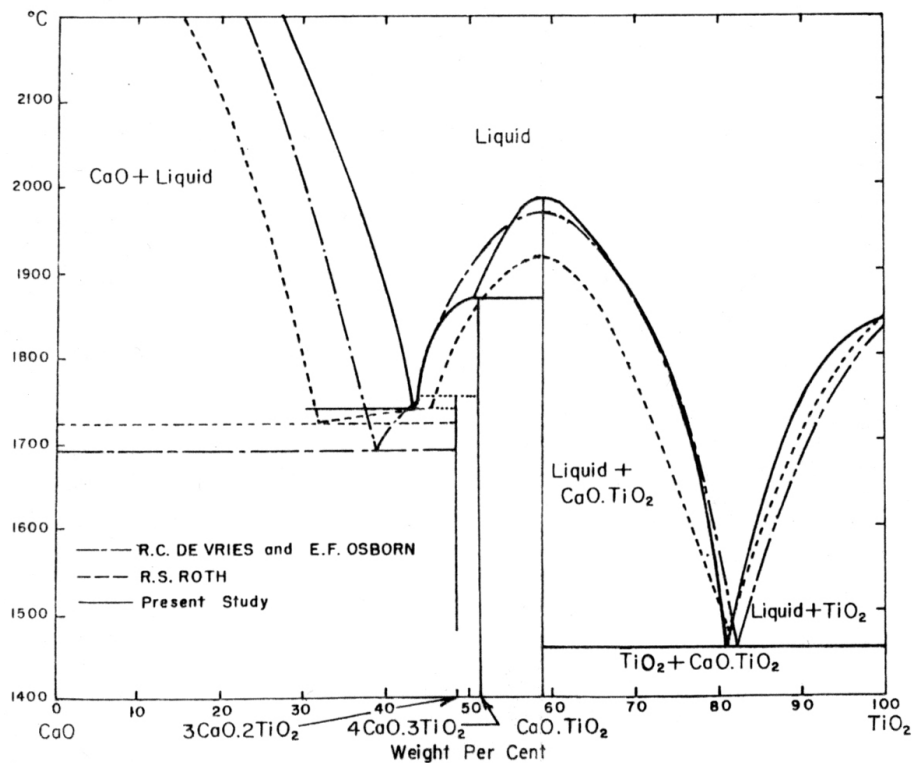


Abbildung 3.3 Isothermer Schnitt des Systems FeO-TiO_{1,5}-TiO₂ bei 1600 °C mit Sauerstoffisobaren und Kennzeichnung des Bereiches konventioneller Titanschlacken (frei nach [89]); Gehaltsangaben in Mol-%

Tabelle 3.2 Zulässige Höchstgehalte an Verunreinigungen in konventionellen Titanschlacken für das Chlorid- bzw. Sulfatverfahren; Angaben in Gew.-%

	Chloridverf.		Sulfatverf. [78]
	[78]	[98]	
SiO ₂	2,0	4,0 ^a	5,5
Al ₂ O ₃	1,5	2,0	4,0
CaO	0,13	0,25	1,0
MgO	1,2	0,25	8,0
MnO	2,0	2,0	0,4
Cr ₂ O ₃	0,25	0,2	0,10

^a SiO₂ + ZrO₂

Abbildung 3.4 Phasendiagramm CaO-TiO₂ [97]

Neben dem Eisen wird gemäß **Tab. 3.1** und **Abb. 3.2** auch ein beträchtlicher Anteil des vierwertigen zum dreiwertigen Titan reduziert, wie aus **Abb. 3.1** auf Seite 16 sowie **Abb. 2.5** auf Seite 10 abgeschätzt werden kann. Mit abnehmendem FeO-Gehalt, d. h. sinkendem Sauerstoffpotential erhöht sich der Ti₂O₃-Anteil erwartungsgemäß [81, 99]. Ein hoher Gehalt an Ti₂O₃ ist jedoch trotz seiner bereits erwähnten schmelzpunktserniedrigenden Wirkung nicht erwünscht, da seine Carbochlorierung im Rahmen des Chloridverfahrens stark exotherm ist und dadurch die Temperaturführung erschwert [81].

Im konventionellen Prozess stehen die Metall- und die Schlackenschmelze miteinander *nicht* im thermodynamischem Gleichgewicht [73, 74].

Dies kann leicht abgeschätzt werden: Die oben genannten typischen C-Gehalte im Metall entsprechen einer Kohlenstoffaktivität von etwa 0,1 bis 0,2 [73]. Für einen CO-Partialdruck von 1 bar und eine repräsentative Temperatur von 1873 K ergibt sich damit das Sauerstoffpotential gemäß Gleichung (3.3b) zu etwa 10⁻¹⁴ bis 10⁻¹³ bar. Der Stabilitätsbereich konventioneller Titanschlacken liegt gemäß **Abb. 3.3** jedoch bei deutlich höheren Sauerstoffpotentialen von etwa 10⁻¹⁰ bar. Unter Gleichgewichtsbedingungen müsste der Zustandspunkt im Phasendiagramm daher bei niedrigeren FeO- und höheren TiO_{1,5}-Gehalten liegen. Das Ungleichgewicht kann ebenso aus der FeO-Aktivität abgeleitet werden, die sich unter Annahme einer Fe-Aktivität im Metall gleich Eins gemäß Gleichung (3.1b) zu 0,002 bis 0,005 berechnet. Hingegen liegt die FeO-Aktivität gemäß **Abb. 3.5** und **3.6** in konventionellen Schlacken um etwa eine Größenordnung höher und weicht im System FeO-TiO₂-Ti₂O₃ nur leicht negativ vom idealen Mischungsverhalten ab. Folglich ist der FeO-Gehalt bei gleichem C-Gehalt des Metalls unter Gleichgewichtsbedingungen wesentlich niedriger als im realen Prozess. Umgekehrt liegt der C-Gehalt des Metalls bei gleichem FeO-Gehalt der Schlacke unter Gleichgewichtsbedingungen wesentlich niedriger als im technischen Betrieb. In **Abb. 3.1** auf Seite 16 ist der Gleichgewichtszustand als

Tabelle 3.3 Chemische Zusammensetzung von Edukten und Produkten beim reduzierenden Schmelzen von Ilmenit und konventionellen Titanschlacken

Edukt bzw. Produkt	chemische Zusammensetzung [Gew.-%]						Literatur
	TiO _{2,ges} ^a	FeO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	MnO	
Ilmenit	60,0	32,4 ^b	0,8	1,6	0,5	0,4	[85]
Versuchsschlacke ^c	92,5	1,0	1,0	1,2	0,6	0,6	
Sorel-Schlacke	79,0	9,5	3,5	4,0	4,0	0,0	[101]
Versuchsschlacke ^c	89,7	0,5	2,0	2,5	5,0	1,0	
Richards-Bay-Schlacke	79,5	11,6	3,0	2,0	1,1	2,3	[101]
Versuchsschlacke ^c	92,2	1,8	2,0	1,4	0,9	1,3	

^a TiO₂ + Ti₂O₃^b 9,5 FeO + 25,5 Fe₂O₃^c Gleichstrom bodenkathodisch, bei Wechselstrom vergleichbare Ergebnisse

Punkt „B“ eingetragen. Er liegt nahe am optimalen Zustandspunkt „A“.

Messungen der Sauerstoffpotentiale von Metall und Schlacke in einer Pilotanlage bestätigen das ausgeprägte Ungleichgewicht zwischen den beiden Phasen im technischen Verfahren [100]. So ist das Sauerstoffpotential des Metalls gemäß **Abb. 3.7** um etwa zwei Größenordnungen geringer als dasjenige der Schlacke und entspricht in etwa dem berechneten Gleichgewicht der Kohlenstoffoxidation.

Ebenso bestätigen Gleichgewichtsuntersuchungen im Labormaßstab, dass der großtechnische Prozess unter Ungleichgewicht ablaufen muss. In [73] wurden bei 1500 bis 1700 °C und gleicher Kohlenstoffzugabe wie im technischen Betrieb gemäß **Abb. 3.8** sehr niedrige FeO-Gehalte von weniger als 1 Mol-% in der Oxidphase erreicht. In [89] bzw. [91] wurde der FeO-Gehalt synthetischer Oxidgemische in einem CO₂-H₂-Gasgemisch bei 1500 °C bzw. 1600 °C und einem Sauerstoffpotential von 10⁻¹³ bzw. 10⁻¹² bar auf unter 1 Mol-% abgesenkt. In [85] ist die carbothermische Reduktion von Ilmenit im Labormaßstab in einem Elektroreduktionsofen mit Gleich- bzw. Wechselstrom und Graphittiegel bei 1600 bis 1750 °C beschrieben. Neben Roheisen mit etwa 2,5 % C wurde eisenarme Titanschlacke gemäß **Tab. 3.3** erzeugt, deren FeO-Gehalt auf 1 % verringert werden konnte. Eine weitere Absenkung des FeO-Anteiles sei jedoch sehr schwierig. In [101] wurden nach dem gleichen Verfahren konventionelle Titanschlacken reduzierend umgeschmolzen. Dabei wurde ihr FeO-Gehalt gemäß **Tab. 3.3** auf bis zu 0,5 % abgesenkt und rund zwei Drittel des Titans in die dreiwertige Form überführt. In beiden Untersuchungen dürfte die Kohlenstoffaktivität trotz der Verwendung von Graphit-Feuerfest etwa mit derjenigen im großtechnischen Prozess zu vergleichen sein⁹. Da selbiges auch für die Temperatur gilt, ist die in den Versuchen erzielte Verringerung des FeO-Gehaltes und Erhöhung des Ti₂O₃-Anteils mit einer weitergehenden Annäherung an den Gleichgewichtszustand zu erklären. Über die Bildung von Titancarbid oder -oxicarbid wird in beiden Arbeiten nichts berichtet. In [102] wurde Ilmenit im Labormaßstab bei 1700 °C im Lichtbogenofen mit Graphittiegel unter Kohlenstoffüberschuss zu Titanschlacke mit bis zu 95 % TiO_x reduziert. Derart hohe Gehalte an Titanoxiden erforderten jedoch lange Reduktionszeiten, so dass in Übereinstimmung mit der industriellen Praxis ein TiO_x-Gehalt von 85 % als sinnvoller Kompromiss vorgeschlagen wird. Schmelzpunkt und Viskosität der Schlacke waren bei hohen TiO_x-Gehalten ausreichend niedrig, wofür der zunehmende Anteil an Ti₂O₃ bzw. nicht reduzierbaren Verunreinigungen wie MgO und MnO verantwortlich gemacht wird. Bei sehr hohem Reduktionsgrad kam es zur Bildung von Titancarbid.

Auch im großtechnischen Maßstab wurde bereits gezeigt, dass Titanschlacke mit deutlich

⁹ Vergleichbare C-Gehalte im Metall; keine Kohlenstoffsättigung des Metalls infolge kurzer Versuchszeiten

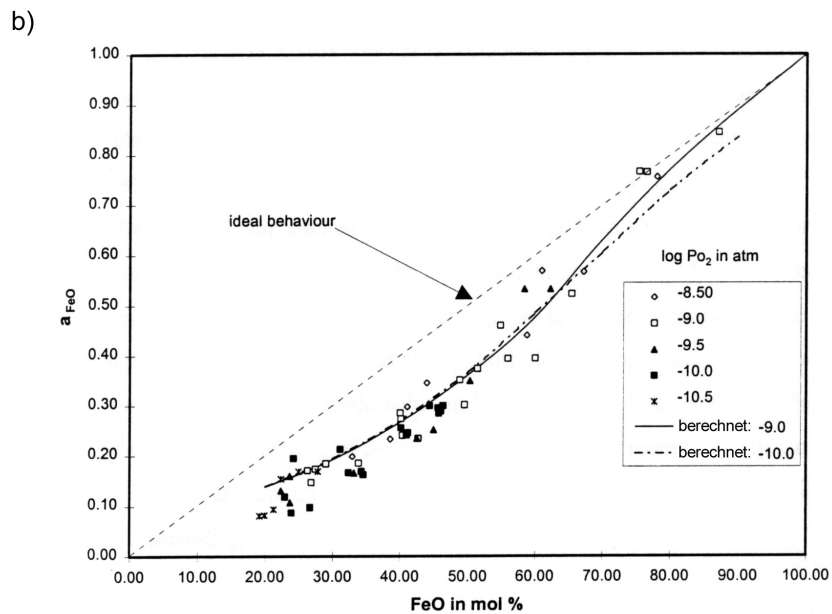
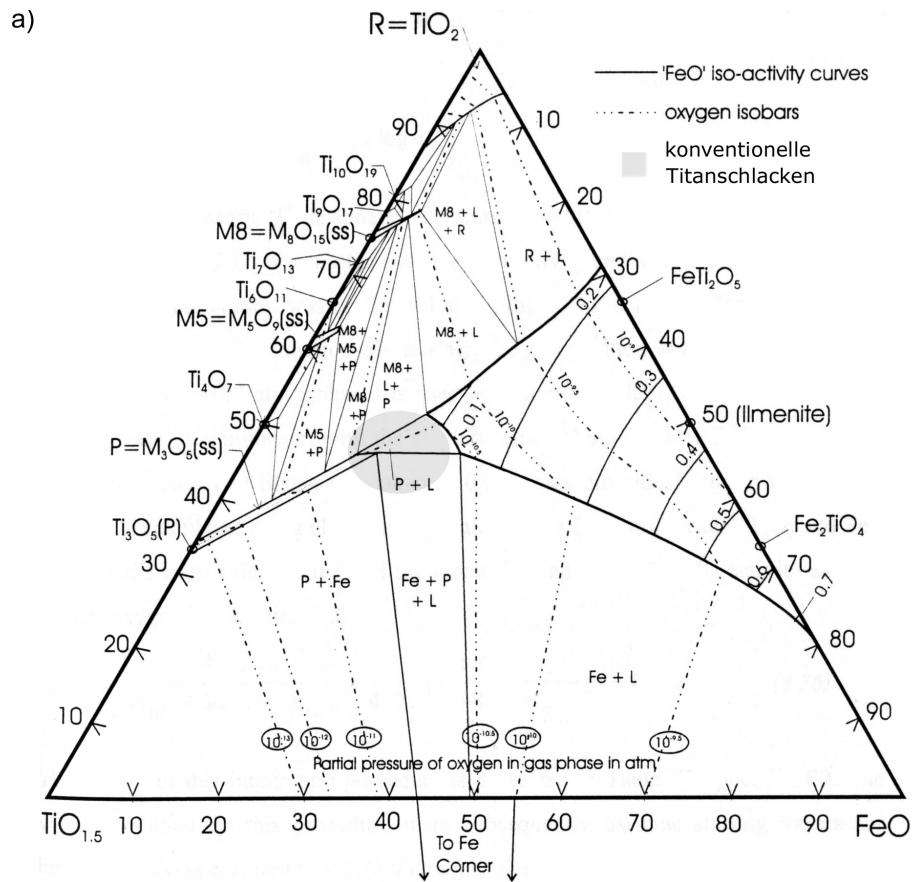


Abbildung 3.5 a) Berechnete und b) gemessene FeO-Aktivität in FeO-TiO₂-Ti₂O₃-Schlacken bei 1500 °C (frei nach [98])

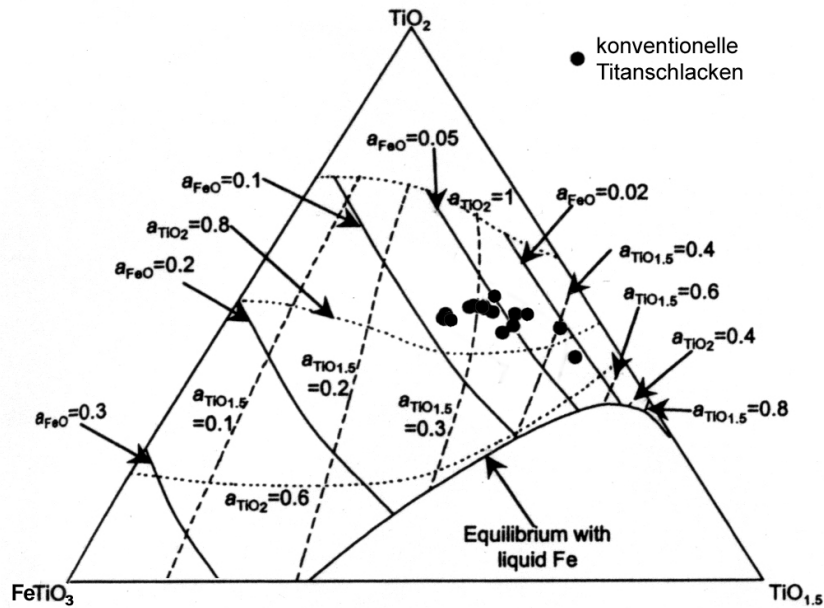


Abbildung 3.6 Berechnete FeO-Aktivität in FeO-TiO₂-Ti₂O₃-Schlacken bei 1650 °C (frei nach [81])

Tabelle 3.4 Chemische Zusammensetzung eisenarmer, industrieller Titanschlacke [103]; Angaben in Gew.-%

TiO ₂	58,6
Ti ₂ O ₃	35,3
FeO	2,2
SiO ₂	1,0
Al ₂ O ₃	0,5
CaO	0,03
MgO	1,5
MnO	0,5
V ₂ O ₅	0,2
P ₂ O ₅	0,04
C	0,2
S	0,02

niedrigerem FeO-Gehalt als beim konventionellen Verfahren erzeugt werden kann, obwohl Einsatzstoffe, Temperaturen und Feuerfest in etwa letzterem entsprechen [34, 103]. Dies ist ebenfalls auf eine weitergehende Annäherung an den Gleichgewichtszustand zurückzuführen, vermutlich durch einen höheren Anteil an Reduktionsmittel und/oder eine längere Reduktionszeit. **Tab. 3.4** gibt die chemische Zusammensetzung derart erzeugter Schlacken wieder. Der Nachteil dieser alternativen Betriebsweise ist neben einem erhöhten Verbrauch an elektrischer Energie vor allem die hohe Viskosität der Schlacke, die vermutlich durch deren hohen Schmelzpunkt und suspendiertes Titancarbid- bzw. -oxycarbid¹⁰ hervorgerufen wird. Als Gegenmaßnahme wird vor dem Abstich Luft in die Schlacke geblasen, um durch Reoxidation der Titansuboxide eine Temperaturerhöhung zu erwirken¹¹.

Um die Ursache für das Ungleichgewicht zwischen Metall- und Schlackenschmelze im großtechnischen Prozess zu ermitteln, ist eine Betrachtung des Reaktionsmechanismus erforder-

¹⁰ Ein Anzeichen für suspendiertes Carbid bzw. Oxycarbid ist der verhältnismäßig hohe C-Gehalte der Schlacke gemäß **Tab. 3.4**.

¹¹ Mindestens ebenso wirksam dürfte die Beseitigung des Carbids bzw. Oxycarbids sein.

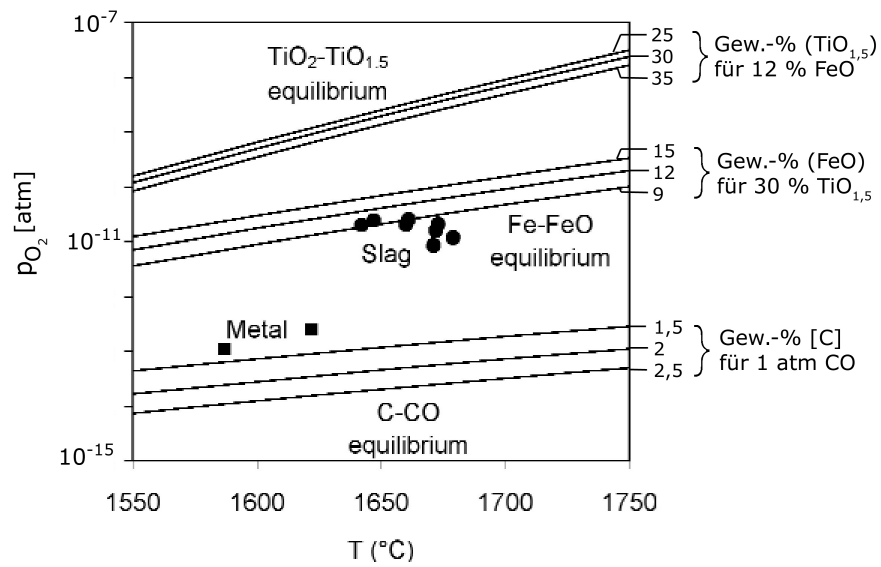


Abbildung 3.7 Berechnete und an einer Pilotanlage gemessene Sauerstoffpotentiale und Temperaturen von Metall und Schlacke (frei nach [100])

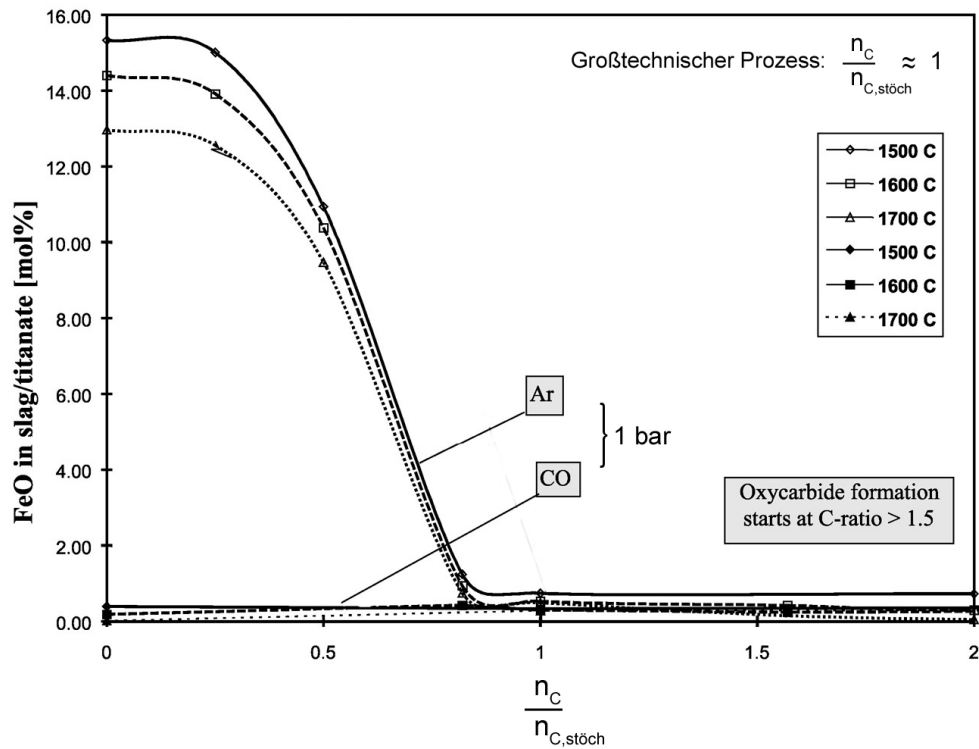
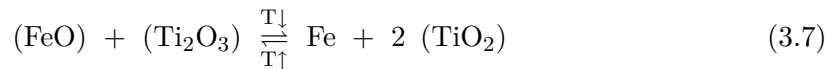


Abbildung 3.8 FeO-Gehalt der Oxidphase bei der carbothermischen Reduktion unter Gleichgewichtsbedingungen (frei nach [73]); $n_{C,stöch}$ = stöchiometrische Kohlenstoffmenge für die Reduktion von TiO_2 zu Ti_2O_3 und Fe_2O_3 zu Fe

derlich.

In [73] wird folgender Reaktionsablauf konstatiert: Zunächst kommt es durch direkten Kontakt der flüssigen Schlacke mit dem auf ihr schwimmenden Reduktionsmittel zur Bildung von kohlenstoffgesättigten Eisentropfen. Diese setzen sich durch die Schlackenschicht ab, wobei der enthaltene Kohlenstoff die umgebene Schlacke weiter reduziert, das Gleichgewicht jedoch nicht erreicht wird. Schließlich sammeln sich die Tropfen in der Metallschmelze, so dass die weitere Reduktion der Schlacke nun an der Phasengrenze Metall-Schlacke erfolgt. Dieser Vorgang ist jedoch langsam, da die Keimbildung der CO-Gasblasen behindert wird und damit den geschwindigkeitsbestimmenden Teilschritt darstellt. Als Gegenmaßnahme wird das Spülen mit Argon – ggf. unter Injektion von Feinkohle – vorgeschlagen, um den CO-Partialdruck abzusenken, die Keimbildung zu begünstigen und Metall sowie Schlacke zu rühren und zu vermischen.

Ein anderer Reaktionsmechanismus wird in [77] diskutiert. Dieser basiert auf der messtechnisch bestätigten Tatsache, dass zwischen der lichtbogenbeheizten Schlackenschmelze und der indirekt beheizten und damit kälteren Metallschmelze ein beträchtlicher Temperaturunterschied besteht. Laut [74] liegt die Temperatur des Metalls rund 150 °C unter derjenigen der Schlacke; in [82] wird die Abstichtemperatur der Schlacke bzw. des Metalls mit 1750 bzw. 1450 °C angegeben. Ein Vergleich der Wärmeleitfähigkeiten von Schlacke und Metall¹² führt die Autoren zu dem Schluss, dass der Hauptteil der Temperaturdifferenz zwischen Schlacke und Metall als Temperaturgrenzschicht auf der Schlackenseite abfallen muss. Infolgedessen kühlt sich die zirkulierende Schlacke bei Annäherung an die Phasengrenze Schlacke-Metall ab und disproportioniert dabei:



Durch die lokale Verringerung der Gehalte an FeO und Ti₂O₃ erhöht sich der Liquiduspunkt der Schlacke. Dies führt zusammen mit der sinkenden Temperatur dazu, dass die Schlacke an der Phasengrenze zum Metall zumindest teilweise erstarrt. Das ausgeschiedene Eisen sammelt sich größtenteils im Metallbad. Beim weiteren Umlauf schmilzt die Schlacke aufgrund der zunehmenden Temperatur wieder auf, wobei sich die in Emulsion verbliebenen Eisentropfen durch Umkehrung der Disproportionierung (3.7) auflösen. Das Ungleichgewicht zwischen Metallbad und Schlackenschmelze wird damit erklärt, dass zum einen der Stofftransport durch die teilweise Erstarrung der Schlacke an der Phasengrenze eingeschränkt ist und zum anderen das bei der Disproportionierung freigesetzte, kohlenstofffreie Eisen an der Phasengrenze zwischen Schlacke und Metallbad zur lokalen Verdünnung des C-Gehaltes im Metall und damit zur Verschiebung der Gleichgewichtslage von Reaktion (3.1a) führt. Weiterhin gehen die Autoren davon aus, dass sich an der Phasengrenze zwischen Schlacke und dem auf ihr schwimmenden Reduktionsmittel in einer Gleichgewichtsreaktion kohlenstoffhaltige Eisentropfen bilden, diese jedoch beim Absetzen durch die Schlacke zunächst entkohlt und anschließend unter Bildung von Ti₂O₃ zu FeO reoxidiert werden, da sie nicht mit der Volumenphase der Schlacke im Gleichgewicht stehen. Die Metallschmelze bildet sich folglich nicht aus abgesetzten, kohlenstoffhaltigen Eisentropfen, sondern im Wesentlichen aus kohlenstofffreien Eisentropfen, die bei der Disproportionierung sich abkühlender, zirkulierender Schlacke ausgeschieden werden. Die Stoffübertragung des Kohlenstoffs vom Reduktionsmittel in das Metallbad wird darauf zurückgeführt, dass im turbulenten Bereich unterhalb des offenen Lichtbogens vereinzelte Metalltropfen in direkten Kontakt mit dem Reduktionsmittel kommen, dabei aufgekühlt werden und anschließend sofort wieder vom Metall aufgenommen werden.

Ein experimentell belegtes und konsistentes Bild der Reaktionskinetik zwischen Metall-

¹² in Übereinstimmung mit [104]

und Schlackenschmelze ist in [87] gegeben. Im Labormaßstab wurde feinkörniger bzw. pelletierter Ilmenit durch Aufgabe auf eine kohlenstoffhaltige Roheisenschmelze bei 1450 bis 1600 °C im Graphit- bzw. Al_2O_3 -Tiegel reduziert. Die Abhängigkeit der Reduktionsgeschwindigkeit von der Form, Menge und Vorheizung des zugegebenen Ilmenits sowie von der Temperatur der Metallschmelze lässt darauf schließen, dass der geschwindigkeitsbestimmende Teilschritt im Abtransport der entstehenden CO-Gasblasen durch die auf dem Metallbad schwimmende Schlackeschmelze liegt. Durch Akkumulation von CO-Blasen an der Grenzfläche Metall-Oxid werde der Kontakt zwischen den beiden Reaktionspartnern Sauerstoff im Oxid und Kohlenstoff im Metall erschwert und infolgedessen die Geschwindigkeit der Umsetzung verringert.

In [105] ist die Reaktionsgeschwindigkeit zwischen einer kohlenstoffgesättigten Eisenschmelze und Ilmenit bzw. Titanomagnetit untersucht. Im Bereich von 1450 bis 1750 °C hat die Temperatur keinen Einfluss auf die Kinetik. Dies wird damit erklärt, dass mit steigender Temperatur einerseits die Diffusion des Kohlenstoffs im Eisen beschleunigt wird, andererseits jedoch das Volumen der entstehenden CO-Gasblasen zunimmt und sich dadurch die effektive Phasengrenzfläche zwischen Metall und Oxid verringert.

Die Kinetik der Reaktion zwischen festem Kohlenstoff und Titanschlacke ist in [106] untersucht. Bei ausreichender Überhitzung und somit Fluidität der Schlacke hat die Temperatur demnach keinen nennenswerten Einfluss, während sie bei wenig überhitzten Schlacken, die sich nahe am jeweiligen Liquiduspunkt befinden, von zentraler Bedeutung ist. Der Grund hierfür dürfte in der mit sinkender Temperatur stark zunehmenden Viskosität der Schlacke liegen, die den Antransport von Sauerstoffionen und insbesondere den Abtransport von CO-Gasblasen wesentlich beeinflusst.

Während die carbothermische Reduktion des FeO in der Schlacke durch Kohlenstoff im Metall unter Bildung von CO-Gas nach Gleichung (3.1a) offenkundig im Ungleichgewicht abläuft, scheint die metallothermische Umsetzung zwischen Metall und Schlacke nach Gleichung (3.7) nahe am Gleichgewicht zu liegen. Dies geht aus dem Vergleich von technischen Betriebsdaten mit Gleichgewichtsuntersuchungen im Labormaßstab in **Abb. 3.9** hervor. Zudem gilt der dargestellte Zusammenhang zwischen FeO- und Ti_2O_3 -Gehalten für sehr unterschiedliche Ofengrößen und Strömungszustände [77]. Auch liegt der Bereich konventioneller Titanschlacken im Phasendiagramm in **Abb. 3.3** auf Seite 20 nahe an der Gleichgewichtslinie zum Eisen, aber bei deutlich zu hohen Sauerstoffpotentialen. Die Tatsache, dass sich die carbothermische Reaktion keineswegs, die metallothermische Reaktion hingegen annähernd im Gleichgewicht befindet, ist ein Indiz dafür, dass die Bildung bzw. der Abtransport der CO-Gasblasen für die selektive Hemmung der carbothermischen Reaktion verantwortlich ist. Eine alternative Erklärung liegt in der oben diskutierten Disproportionierung der zirkulierenden Schlacke beim Abkühlen.

Insgesamt ergibt sich folgendes Bild: Gegenüber anderen carbothermischen Reduktionsprozessen, in denen das Metall-Schlacke-Gleichgewicht weitgehend erreicht wird, ist die Erzeugung von Titanschlacke durch die hohen Schmelzpunkte der dabei verwendeten Schlacken und die nur geringfügig darüber liegende Prozesstemperatur charakterisiert. Als wesentliche Ursache für das Ungleichgewicht im großtechnischen Prozess ist daher anzunehmen, dass die wenig überhitzte Schlacke an der Phasengrenze zum Metall hochviskos wird oder gar teilweise bis vollständig erstarrt. Der Grund hierfür wiederum liegt im Temperaturabfall beim Übergang von der lichtbogenbeheizten Schlacke zum indirekt beheizten Metall, vermutlich in Form einer Temperaturgrenzschicht auf der Schlackenseite. Zusätzlich erhöht sich evtl. der Schmelzpunkt der abkühlenden Schlacke, indem ihre Gehalte an FeO und Ti_2O_3 durch Disproportionierung verringert werden. Die hochviskose bzw. erstarrte Schlacke an der Phasengrenze führt zur Störung des Metall-Schlacke-Gleichgewichtes, indem entweder der Antransport von Sauerstoffionen oder der Abtransport von CO-Gasblasen durch die Schlacke behindert wird. Weniger wahrscheinlich sind hingegen eine Beeinträchtigung der Keimbildung von Gasblasen oder der Diffusion des Kohlenstoffs

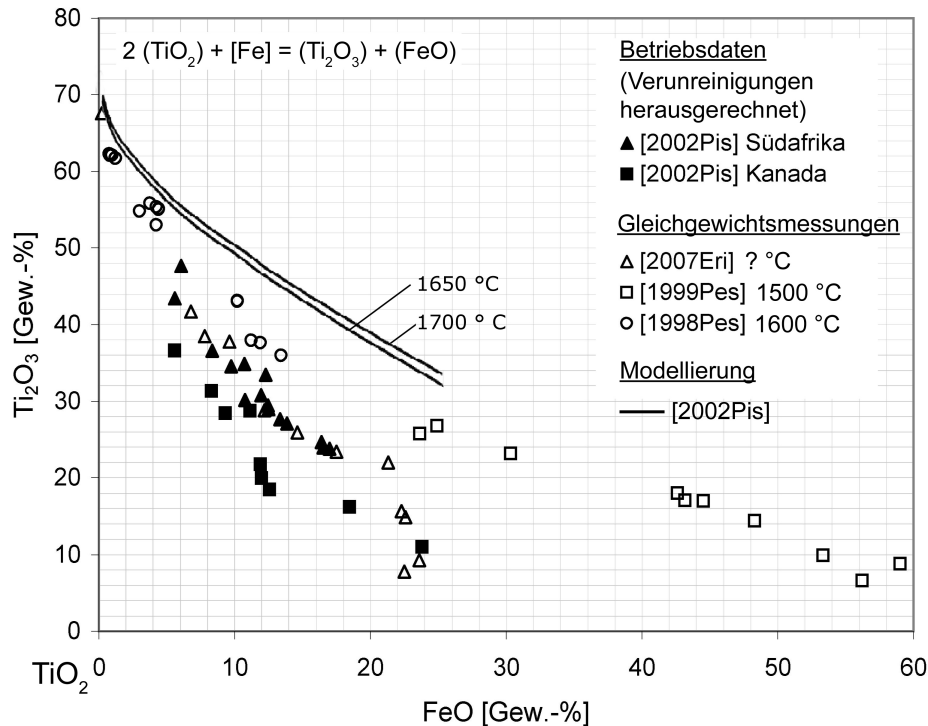


Abbildung 3.9 Metallothermisches Metall-Schlacke-Gleichgewicht [81, 89, 91, 99]

in der Metallschmelze. In **Abb. 3.10** ist die zuvor geschilderte Situation in Form einer Prinzipskizze dargestellt.

Das ausgeprägte Ungleichgewicht zwischen Metall und Schlacke ist für das konventionelle Verfahren trotz alledem kein Nachteil, sondern vielmehr eine Notwendigkeit, denn unter Gleichgewichtsbedingungen wäre der FeO-Gehalt der Schlacke zu gering, um einen ausreichend niedrigen Schmelzpunkt der Schlacke zu gewährleisten. Für ein alternatives Verfahren hingegen, bei dem der Liquiduspunkt der Schlacke durch Zugabe eines Flussmittels abgesenkt werden kann, ist eine möglichst weite Annäherung an den Gleichgewichtszustand anzustreben, um entsprechend niedrige FeO-Gehalte zu erzielen.

3.3 Modifiziertes Verfahren

Die metallothermische Reduktion im Rahmen einer alternativen Gewinnungsrouten für Titanwerkstoffe¹³ stellt andere Anforderungen an den Einsatzstoff Titanschlacke als das Chlorid- bzw. Sulfatverfahren: Einerseits muss der Anteil an Verunreinigungen, die edler als Titan sind und demzufolge bevorzugt ins Metall reduziert werden, in der Titanschlacke möglichst gering sein. Aus diesem Grund eignen sich konventionelle Titanschlacken nicht für die Metallothermie, insbesondere wegen ihres hohen FeO-Gehaltes gemäß **Tab. 3.1** auf Seite 18 und **Abb. 3.2** auf Seite 19. Andererseits stört ein CaO-Anteil in der Schlacke bei der Metallothermie keineswegs, sondern wird zumindest bei der Aluminothermie zwecks Schmelzpunktserniedrigung der Schlacke ohnehin zugeschlagen. Somit ergeben sich für die Erzeugung der Titanschlacke geänderte Rahmenbedingungen, und das konventionelle Verfahren kann durch Zuschlag von CaO sinnvoll modifiziert werden.

Der Zielgehalt an CaO in der Schlacke liegt bei etwa 15 bis 20 %. Wie bereits in Abschnitt 3.2 erläutert wurde, stehen Branntkalk, Perowskit CaTiO₃ sowie kalkreiche, rezyklierte

¹³ siehe Kapitel 4 bzw. 5

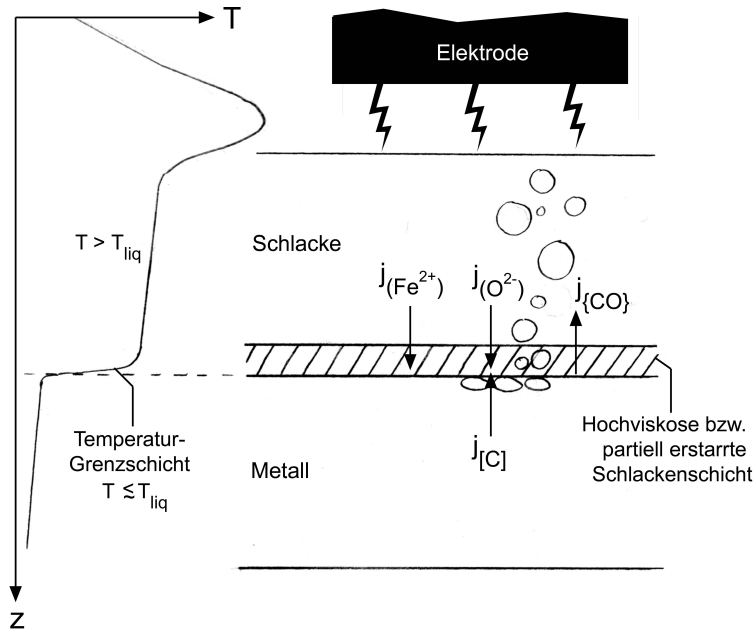


Abbildung 3.10 Prinzipskizze zur Erklärung des Ungleichgewichtes zwischen Metall und Schlacke

Raffinationsschlacke als preiswerte CaO-Träger zur Verfügung.

Die Liquidustemperatur der Schlacke wird gemäß **Abb. 3.4** auf Seite 21 durch den CaO-Zusatz auf etwa 1450 bis 1500 °C verringert. Werden dieselben Prozesstemperaturen verwendet wie im konventionellen Verfahren, kann der Prozess mit einer deutlich überhitzten Schlacke betrieben werden. Die Bildung einer hochviskosen bzw. partiell erstarrten Schlackenschicht an der Phasengrenze zum kälteren Metallbad ist unter diesen Bedingungen auszuschließen, so dass im Gegensatz zum konventionellen Verfahren mit einer weitgehenden Einstellung des Metall-Schlacke-Gleichgewichtes zu rechnen ist. Dadurch lassen sich deutlich niedrigere Sauerstoffpotentiale und damit FeO-Gehalte bei zugleich ausreichender Fluidität der Schlacke erzielen. Als vorteilhafter Nebeneffekt erhöht sich zudem mit abnehmendem FeO-Gehalt gemäß **Abb. 3.9** der Ti_2O_3 -Anteil der Schlacke. Dadurch wird eine merkliche Vorreduktion des Titans mit preiswertem Kohlenstoff erreicht, so dass bei der nachfolgenden Metallothermie teures Reduktionsmetall eingespart werden kann. Allerdings ist zu berücksichtigen, dass das TiO_2 bei CaO-Zugabe aufgrund seiner im Vergleich zum Ti_2O_3 geringeren Basizität gegenüber diesem stabilisiert wird, so dass der Ti_2O_3 -Anteil niedriger ausfallen dürfte als in reinen FeO- TiO_x -Schlacken.

Ein weiterer Effekt des CaO-Zuschlages besteht darin, dass er die Mischphasenthermodynamik der Schlacke und damit die Gleichgewichtslage beeinflusst. Für die vier relevanten Oxide gilt folgende Reihenfolge ihrer Basizitäten¹⁴:

$$B_{CaO} > B_{FeO} > B_{Ti_2O_3} > B_{TiO_2} \quad (3.8)$$

Da das Eisenoxid basischer ist als die beiden Titanoxide, erhöht sich die FeO-Aktivität durch Zusatz des hochbasischen CaO relativ zu den Aktivitäten der Titanoxide. Messungen im System CaO-FeO- TiO_2 bestätigen gemäß **Abb. 3.11**, dass die FeO-Aktivität bei CaO-Zugabe infolge der starken Wechselwirkung zwischen CaO und TiO_2 zunimmt [107, 108]. Dies dürfte qualitativ auch für Titanschlacken mit ihren vergleichsweise niedrigen FeO-Gehalten zutreffen. Ein entsprechendes Verhalten zeigen auch die quaternären

¹⁴ Das amphotere TiO_2 dürfte in derartigen Schlacken als Säure wirken.

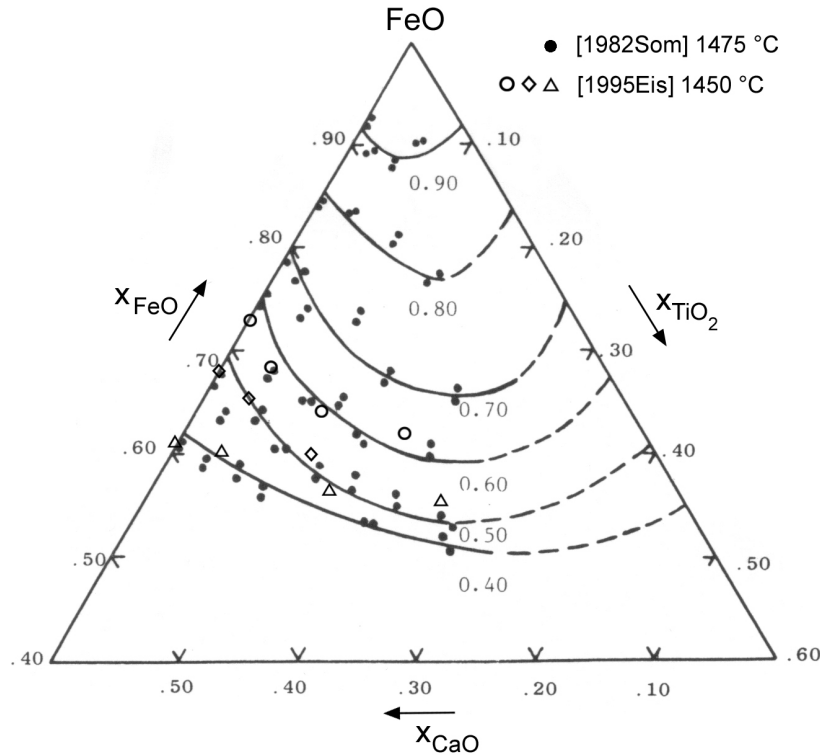


Abbildung 3.11 FeO-Aktivität in der FeO-reichen Ecke des Systems CaO-FeO-TiO₂ [107, 108]

Systeme CaO-FeO-TiO₂-MnO [108] und CaO-FeO-TiO₂-Al₂O₃ [109]. Durch die erhöhte FeO-Aktivität wird die selektive Reduktion des Eisens begünstigt, was sich in einem nochmals niedrigeren FeO-Gehalt der Schlacke widerspiegelt. Zugleich wird die TiO₂-Aktivität infolge der starken CaO-TiO₂-Wechselwirkungen¹⁵ erniedrigt und die Bildung von unerwünschtem Titancarbid bzw. -oxicarbid somit erschwert. Von Nachteil ist hingegen, dass der CaO-Zusatz die Aktivitätskoeffizienten saurer Fremdoxide wie SiO₂ und P₂O₅ erniedrigt und dadurch ihren Gehalt in der Titanschlacke erhöht. Auch dürfte sich die Sulfidkapazität der Schlacke und damit ihr Schwefelgehalt erhöhen.

Der CaO-Zuschlag allein könnte durch die Einstellung des Gleichgewichtes und die veränderte Mischphasenthermodynamik der Schlacke ausreichen, um im modifizierten Verfahren unter gleicher Temperatur und Kohlenstoffaktivität wie im konventionellen Prozess eine Titanschlacke mit ausreichend niedrigem FeO-Gehalt zu erzeugen, ohne dass es zur Bildung von unerwünschtem Carbid oder Oxicarbid kommt. Dies ist gemäß **Abb. 3.8** auf Seite 25 auch ohne CaO-Zusatz im Labormaßstab bereits gelungen, wobei jedoch der Schmelzpunkt der Oxidphase in Ermangelung eines Flussmittels für einen etwaigen technischen Prozess zu hoch lag.

Falls trotz des CaO-Zusatzes kein ausreichend niedriger FeO-Gehalt erzielt werden kann oder es unter den gleichgewichtsnahen Bedingungen zur Bildung von Carbid oder Oxicarbid kommt, sind ausgehend von Abschnitt 3.1 verschiedene zusätzliche Maßnahmen möglich. Im Falle einer *einstufigen* Prozessführung sind dies:

- *Änderung der Temperatur:* Eine Temperaturerhöhung verbessert zwar die FeO-Reduktion gemäß **Abb. 3.8** auf Seite 25 geringfügig, begünstigt jedoch gleichzeitig die Carbid- bzw. Oxicarbid-Bildung und ist aus Gründen der Energieeffizienz wenig sinnvoll. Hingegen führt eine Erniedrigung der Temperatur zu einem verringerten

¹⁵ vgl. Abschnitt 4.1.1.2

Energieaufwand und Feuerfestverschleiß und erschwert die Bildung des Carbids bzw. Oxicarbids, ohne die FeO-Reduktion wesentlich zu verschlechtern. Eine Temperaturabsenkung ist jedoch nur eingeschränkt möglich, da zur Einstellung des Metall-Schlacke-Gleichgewichtes gemäß obiger Erläuterungen eine hinreichende Überhitzung der Schlacke erforderlich ist. Für den modifizierten Prozess ist somit eine dem konventionellen Verfahren entsprechende oder geringfügig niedrigere Temperatur zu wählen.

- *Änderung der Kohlenstoffaktivität:* Eine Steigerung der Kohlenstoffaktivität durch einen erhöhten Anteil des Kohlenstoffs in der Einsatzmischung begünstigt die FeO-Reduktion ebenso wie die Carbid- bzw. Oxicarbid-Bildung. Gemäß **Abb. 3.8** auf Seite 25 läge die Kohlenstoffaktivität im konventionellen Prozess, wenn dieser unter Gleichgewicht ablaufen würde, bereits nahe am Beginn der Oxicarbid-Bildung. Folglich ist eine wesentliche Steigerung der Kohlenstoffaktivität zwecks Verringerung des FeO-Gehaltes vermutlich nicht möglich, es sei denn, die Aktivitäten der Titanoxide sind durch den CaO-Zusatz erheblich abgesenkt, was jedoch nicht zu erwarten ist. Andererseits ist die Verringerung der Kohlenstoffaktivität eine effektive Maßnahme, um im Bedarfsfall die Carbid- bzw. Oxicarbid-Bildung zu vermeiden, allerdings unter Akzeptanz eines erhöhten FeO-Gehaltes.
- *Zusatz von MgO:* Der CaO-Anteil und damit die Mischphasenthermodynamik der Schlacke werden durch die Schmelzpunktserniedrigung im System CaO-TiO_x festgelegt. Durch einen zusätzlichen MgO-Anteil, optimalerweise durch Zugabe preiswerten Dolomits, kann die Basizität der Schlacke weiter erhöht werden. Zugleich verringert sich ihr Schmelzpunkt gemäß **Abb. 3.12** leicht. Allzu hohe MgO-Gehalte dürften allerdings in der nachgeschalteten Metallothermie von Nachteil sein: Bei der Aluminothermie¹⁶ wird zwar die Al₂O₃-Aktivität durch den MgO-Zusatz nicht merklich beeinflusst [110], jedoch liegt bei hohen MgO-Gehalten der Schmelzpunkt im repräsentativen System Al₂O₃-CaO-MgO zu hoch [90]. Weiterhin dürfte bei der aluminothermischen und insbesondere bei der calciothermischen¹⁷ Reduktion neben den Titanoxiden auch das MgO in beträchtlichem Umfang reduziert werden, wodurch sich der Verbrauch an teurem Reduktionsmetall erhöht. Da zudem der Ti-Gehalt der Titanschlacke durch den zusätzlichen MgO-Anteil weiter verringert wird, sind hohe MgO-Gehalte in der Titanschlacke wenig sinnvoll.

Im Falle einer *zweistufigen* Prozessführung kommen zudem folgende Maßnahmen in Betracht:

- *Absenkung der Fe-Aktivität:* Die FeO-Reduktion kann durch Verringerung der Fe-Aktivität selektiv begünstigt werden. Dies geschieht durch Verdünnung des Eisens mit einem Fremdmetall, das im metallischen Zustand zugegeben oder durch Koreduktion des entsprechenden Fremdoxids in situ erzeugt wird. Diese Maßnahme dürfte nur dann wirtschaftlich sein, wenn der Hauptteil des Eisens in einer vorangegangenen Prozessstufe als Roheisen abgetrennt wird und nach dessen Abstich sowie Zugabe des Fremdmetalls bzw. -oxids die carbothermische Reduktion in der zweiten Stufe fortgesetzt wird. Die Legierung des Fremdmetalls mit Eisen muss möglichst stark negativ vom idealen Mischungsverhalten abweichen, der Gleichgewichts-Gehalt des Fremdoxids in der Titanschlacke ausreichend gering und die erzeugte Metalllegierung als Ferrolegierung absatzfähig bzw. wirtschaftlich raffinierbar sein. In Betracht kommt vor allem Mangan in Form von hochprozentigem Ferromangan carburé, das der Titanschlacke nach deren Abstich zugesetzt wird. Die Absenkung der Fe-Aktivität ist im Fe-Mn-System allerdings nicht sonderlich ausgeprägt. Bei ausreichend

¹⁶ siehe Abschnitt 4.1

¹⁷ siehe Kapitel 5

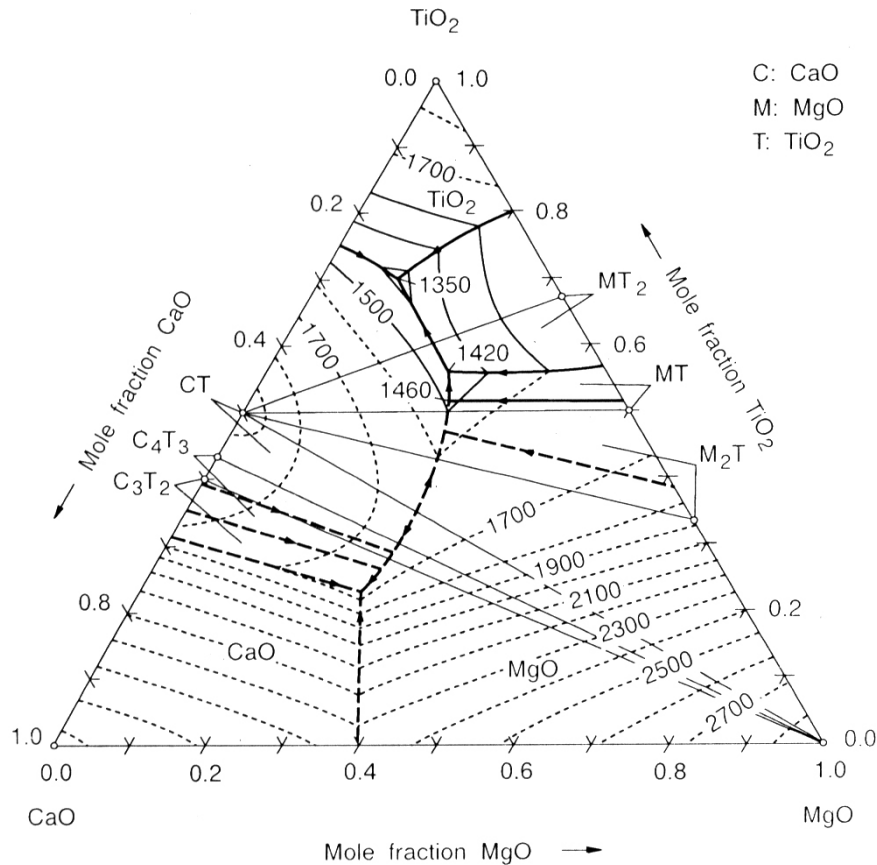


Abbildung 3.12 Phasendiagramm des Systems CaO-MgO-TiO₂ [90]

niedrigen Kosten ist weiterhin die Verwendung von alternativ gewonnenem Titanmetall unter Erzeugung von Ferrotitan möglich. Ungeeignet ist hingegen Silicium, da es aufgrund der starken CaO-SiO₂-Wechselwirkungen und hohen thermodynamischen Stabilität seines Oxids unzulässig hohe Gehalte in der Schlacke annehmen und letztere damit für die Metallothermie unbrauchbar machen würde.

- *Metallthermische Nachreduktion:* Falls der FeO-Gehalt der Titanschlacke aufgrund unzulässiger Carbid- bzw. Oxicarbid-Bildung durch carbothermische Reduktion nicht weiter abgesenkt werden kann, lässt sich dies in einem zweiten Schritt nach Abstich der Schlacke durch metallthermische Nachreduktion erreichen. Das hierbei entstehende Oxid des Reduktionsmetalls geht in die Schlacke über und darf bei der nachgeschalteten Metallothermie zum Titanmetall dieses nicht durch Koreduktion verunreinigen. Da zudem die Sauerstoffaffinität des Reduktionsmetalls genügend hoch und sein Preis ausreichend niedrig sein müssen, kommt als Reduktionsmetall vornehmlich Aluminium in Betracht. Das geringe Sauerstoffpotential des aluminothermischen Gleichgewichtes¹⁸ dürfte zu sehr niedrigen FeO-Gehalten in der Titanschlacke führen. Eine aluminothermische Nachreduktion der Titanschlacke ist jedoch nur dann sinnvoll, wenn die nachreduzierte, nun eisenarme Schlacke anschließend ebenfalls mit Aluminium zum Metall ausreduziert wird¹⁹.
- *Reoxidation des Carbids bzw. Oxidcarbids:* Hierbei wird die Bildung von Titancarbid bzw. -oxicarbid bewusst in Kauf genommen, um durch Erhöhung der Kohlenstoffaktivität niedrigere FeO-Gehalte erzielen zu können. Um die Verschleppung des gebunde-

¹⁸ zusätzlich erniedrigt durch die verringerte Al₂O₃-Aktivität infolge des geringen Al₂O₃-Gehaltes der Titanschlacke

¹⁹ siehe Kapitel 4

nen Kohlenstoffs in nachfolgende Prozessstufen zu verhindern, wird das Carbid bzw. Oxycarbid in einem nachgeschalteten, autothermen Prozessschritt durch Einblasen von Luft oder Sauerstoff reoxidiert und der Kohlenstoff als CO entfernt. Geschehen kann dies entweder nach Abstich der Titanschlacke oder – wenn die Viskosität der Schlacke infolge suspendierter Carbid- bzw. Oxycarbid-Partikel für eine ausreichende Phasentrennung und einen problemlosen Abstich zu hoch ist [103, 107, 111, 112] – noch im Reduktionsreaktor in Form einer Oxidationsperiode nach Abstich der Metallschmelze. Diese Maßnahme wurde gemäß Abschnitt 3.2 bereits erfolgreich im großtechnischen Maßstab angewendet [103]. Ebenso wurden im Labormaßstab Schlacken des Systems $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-MgO-SiO}_2\text{-TiO}_x$ mit Sauerstoff gefrischt, um Ti_2O_3 und insbesondere TiC zu beseitigen und die ursprünglich niedrige Viskosität der Schlacken wiederherzustellen [113]. Ein Nachteil dieser Maßnahme ist der erhöhte Verbrauch an Kohlenstoff für die Bildung des anschließend zu reoxidierenden Carbids bzw. Oxycarbids. Auch wird die carbothermische Vorreduktion des Titanoxids durch die Oxidation der Schlacke revidiert.

Das modifizierte Verfahren erfordert gegenüber dem konventionellen Prozess ein abweichendes Feuerfestkonzept. Der verringerte Schmelzpunkt und die entsprechend stärkere Überhitzung der Titanschlacke haben zur Folge, dass im Gegensatz zum konventionellen Verfahren die Verwendung von arteigenem Feuerfest aus erstarrter Schlacke nur unter intensiver Ofenkühlung möglich ist. In diesem Fall dürfte jedoch der Energiebedarf des Verfahrens zu hoch sein. Daher muss im modifizierten Verfahren ungekühltes Feuerfest eingesetzt werden, das im direkten Kontakt mit der flüssigen Titanschlacke steht. Dabei muss der Verschleiß des Feuerfests möglichst gering und die Verunreinigung der Titanschlacke akzeptabel sein. Folgende gebräuchliche Feuerfestwerkstoffe stehen zur Diskussion:

- *MgO* weist gemäß **Abb. 3.12** eine erhebliche Löslichkeit in der Titanschlacke auf. Falls sich sein Auflösungsgleichgewicht annähernd einstellt, ist ein starker Feuerfestverschleiß zu erwarten. Dem kann zum einen durch künstliche Anreicherung der Schlacke mit MgO begegnet werden. Zum anderen wird das Auflösungsgleichgewicht des Feuerfests in Großöfen mit einem geringen Verhältnis der Feuerfestoberfläche zum Schmelzevolumen häufig nicht erreicht, und der MgO-Gehalt in der Schlacke könnte geringer ausfallen als erwartet. Infolge der oben erläuterten Nachteile von hohen MgO-Gehalten für die nachgeschaltete Metallthermie eignet sich MgO-Feuerfest für das modifizierte Verfahren nur dann, wenn sein Auflösungsgleichgewicht in der Titanschlacke nicht erreicht wird.
- Al_2O_3 besitzt gemäß **Abb. 4.6** und **4.7** auf Seite 48 ebenfalls eine beträchtliche Löslichkeit in der Titanschlacke. Dies bedingt nicht nur einen starken Feuerfestverschleiß, sondern ist auch von wesentlichem Nachteil für die anschließende Aluminothermie (anfängliche Beladung der Schlacke mit dem Reaktionsprodukt Al_2O_3) bzw. Calciothermie (Koreduktion des Al_2O_3 unter Bildung einer Ti-Al-Legierung). Al_2O_3 lässt sich daher ebenfalls nur unter Ungleichgewichtsbedingungen als Feuerfest einsetzen.
- *CaO* bildet im Kontakt mit der CaO-haltigen Titanschlacke gemäß dem CaO-TiO₂-Phasendiagramm in **Abb. 3.4** eine Schicht aus Calciumtitanat CaTiO_3 . Da dieses mit der Schlacke im Gleichgewicht steht, sind im weiteren Prozessverlauf weder ein übermäßiger Feuerfestverschleiß noch eine Verunreinigung der Titanschlacke zu befürchten. CaTiO_3 besitzt einen ausreichend hohen Schmelzpunkt von 1960 °C [98]. Zwar könnte es durch partielle Reduktion des TiO₂-Anteils zum Ti_2O_3 geschädigt werden, doch ist die Reduktion des TiO₂ aufgrund seiner verringerten Aktivität im CaTiO_3 erschwert. Anstatt das CaTiO_3 in situ durch Reaktion von CaO-Feuerfest

mit der Schlacke zu erzeugen, kann auch direkt Feuerfest aus CaTiO_3 eingesetzt werden, das im Vergleich zu reinem Calciumoxid eine geringere Neigung zur Hydratation²⁰ zeigt [114], jedoch als Feuerfest gegenwärtig nicht technisch eingesetzt wird.

- *Kohlenstoff* besitzt zwar eine hohe Beständigkeit gegenüber Schlacken, legt aber im Gleichgewicht die Kohlenstoffaktivität des Systems auf Eins fest. Dadurch dürfte es gemäß obigen Erläuterungen zu unerwünschter Carbid- bzw. Oxicarbid-Bildung kommen, was lediglich bei der zuvor diskutierten Betriebsweise mit zusätzlicher Reoxidation des Carbids bzw. Oxicarbids tolerabel wäre. Unter Gleichgewichtsbedingungen dürfte Kohlenstoff somit als Feuerfest ungeeignet sein. Die Einstellung des Auflösungsgleichgewichtes könnte durch Bildung einer hemmenden Schicht aus Carbid oder Oxicarbid, wie sie beim Schmelzen von Titanmetall im Graphittiegel auftritt [69, 115], verhindert werden.

Der CaO-Zusatz im modifizierten Verfahren hat den weiteren Vorteil, dass er den spezifische Widerstand der Schlacke erhöht. Während die Schlacke im konventionellen Prozess aufgrund ihres geringen Widerstandes über den offenen Lichtbogen beheizt werden muss, dürfte bei der modifizierten Betriebsweise eine direkte Widerstandsbeheizung mit besserer Energieeffizienz und geringerer thermischer Belastung des Ofendeckels möglich sein [93, 107].

Durch Heißeinsatz der flüssigen Schlacke in der nachgeschalteten Metallothermie kann letztere autotherm betrieben werden und der Wärmeinhalt der Schlacke größtenteils genutzt werden²¹.

Im Schrifttum ist die Gewinnung von Titanschlacke unter Zuschlag eines oder mehrerer Flussmittel – zumeist CaO oder Na_2O – recht gut dokumentiert. [23] gibt eine Übersicht und [66] eine Kompilation der zahlreichen Veröffentlichungen und Patente vornehmlich älteren Datums.

In [116] wurde Ilmenit unter Zusatz von Kalk bzw. Soda im Tammanofen mit Graphittiegel gemäß **Tab. 3.5** bei einwandfreier Phasentrennung in eine eisenarme, niedrigschmelzende Titanschlacke und Roheisen umgesetzt. Mit zunehmender Temperatur stiegen der Eisen- und der Titangehalt des Metalls. Die hohen C-Gehalte der Schlacke resultieren vermutlich aus suspendiertem Titancarbid oder -oxicarbid als Folge der Kohlenstoffsättigung des Systems. Sie liegen bei Verwendung von Soda deutlich niedriger als bei Zuschlag von Kalk, was weniger auf Unterschiede in der Mischphasenthermodynamik der Schlacke, sondern vielmehr auf die geringere Temperatur zurückzuführen sein dürfte. Die Versuche belegen die Wirksamkeit des CaO-Zusatzes, sollten allerdings unter Verwendung von oxidischem Feuerfest und Kohlenstoffunterschuss wiederholt werden, um den Einfluss der Kohlenstoffaktivität auf den FeO-Gehalt und die Carbid- bzw. Oxicarbid-Bildung untersuchen zu können.

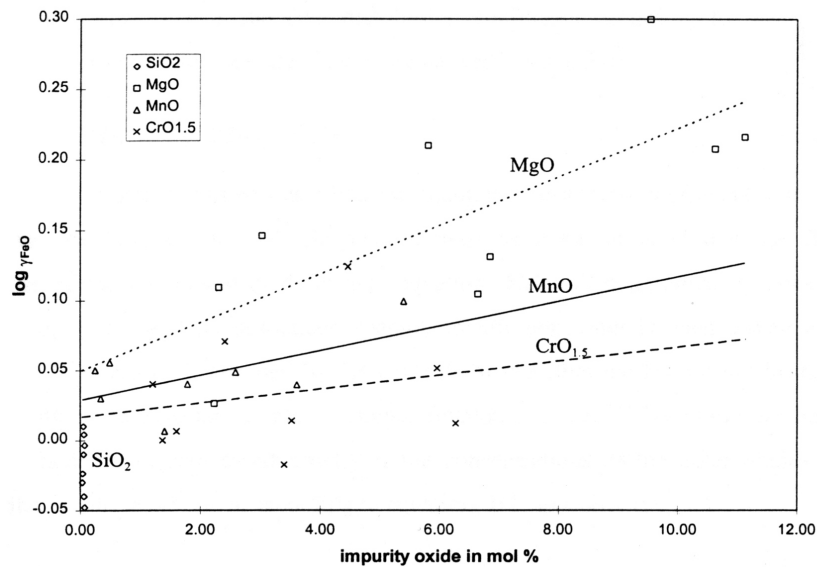
In [91, 98] sind die Gleichgewichte der Reduktion von synthetischem Ilmenit mit CO-H_2 -Gasgemischen bei 1600 °C unter Zusatz von MgO, MnO, Cr_2O_3 oder SiO_2 in Gehalten bis 5 % untersucht. Die Fremdoxide erhöhen den FeO-Aktivitätskoeffizient gemäß **Abb. 3.13** entsprechend der Reihenfolge ihrer Basizitäten. Der Anteil des Ti_2O_3 sinkt gemäß **Abb. 3.14** bei Zunahme von Basizität und Gehalt des Fremdoxids, bedingt durch die höhere Basizität des Ti_2O_3 im Vergleich zum TiO_2 . Ebenso berichten selbige Autoren in [73, 98], dass der Zusatz von Al_2O_3 bzw. MgO bei der Reduktion von synthetischem Ilme-

²⁰ siehe Kapitel 6

²¹ siehe Abschnitt 4.1.2.2

Tabelle 3.5 Chemische Zusammensetzung von Metall und Titanschlacke bei Zusatz von Kalk- bzw. Soda [116]

System	$T_{\text{Metall}} [^{\circ}\text{C}]$	Metall [Gew.-%]			Schlacke [Gew.-%]		
		C	Ti _{met}	Ti _{TiC}	Fe	C	TiO ₂
83 TiO ₂ 17 CaO	1475	4,2	0,06	0,16	1,28	4,2	77,9
	1520	1,9	0,09	0,18	1,34	4,3	78,0
	1585	5,3	0,14	0,21	1,52	4,5	76,3
80 TiO ₂ 20 Na ₂ O	1200	2,8	0,00	0,00	0,73	0,3	82,7
	1232	3,3	0,00	0,06	0,82	0,5	84,4
	1344	4,0	0,08	0,14	0,87	1,9	82,5

**Abbildung 3.13** Einfluss von Fremdoxiden auf den Aktivitätskoeffizienten des FeO bei der Reduktion von synthetischem Ilmenit bei 1600 °C [98]

nit mit Kohlenstoff bei 1600 °C zu verringerten FeO-Gehalten der Titanschlacke führt²². Im Hinblick auf das modifizierte Verfahren wären vergleichbare Untersuchungen mit CaO als Fremdoxid in höheren Gehalten von Interesse.

In [117] wurde bei der Erzeugung von Titanschlacke im Technikumsmaßstab gefunden, dass ein Zuschlag von Manganoxid das Eisen aus der Schlacke verdrängt. Dies ist darauf zurückzuführen, dass sich das recht basische MnO ähnlich, wenn auch nicht derart stark auf die Mischphasenthermodynamik der Schlacke auswirkt wie das hochbasische CaO.

Der Einsatz von Branntkalk oder Soda als Flussmittel bei der Verhüttung von Ilmenit zu einer eisenoxidadarmen Titanschlacke wurde bereits für die aluminothermische Gewinnung von Ferrotitan vorgeschlagen, um das teure Aluminium ausschließlich zur Reduktion des Titananteils zu verwenden, während der Eisenanteil als Schrott zugegeben wird [10, 118]. Ein analoges, großtechnisch betriebenes Verfahren ist die Erzeugung von Manganschlacke aus eisen- und phosphorreichen Manganerzen [80, 118, 119]. Durch partielle, carbothermische Reduktion im ElektroniederschachtOfen werden Eisen und Phosphor weitgehend vom Manganoxid getrennt. Letzteres wird zum MnO vorreduziert, wodurch bei der nachgeschalteten silikothermischen Reduktion Ferrosilicium eingespart werden kann. Als Flussmittel dient SiO₂, das die Aktivität des basischen MnO verringert und diejenige des sauren P₂O₅ erhöht, so dass sich die Trennschärfe durch Erschwerung der Mangan- und Erleich-

²² Vermutlich verhält sich das amphotere Al₂O₃ in Titanschlacken basisch

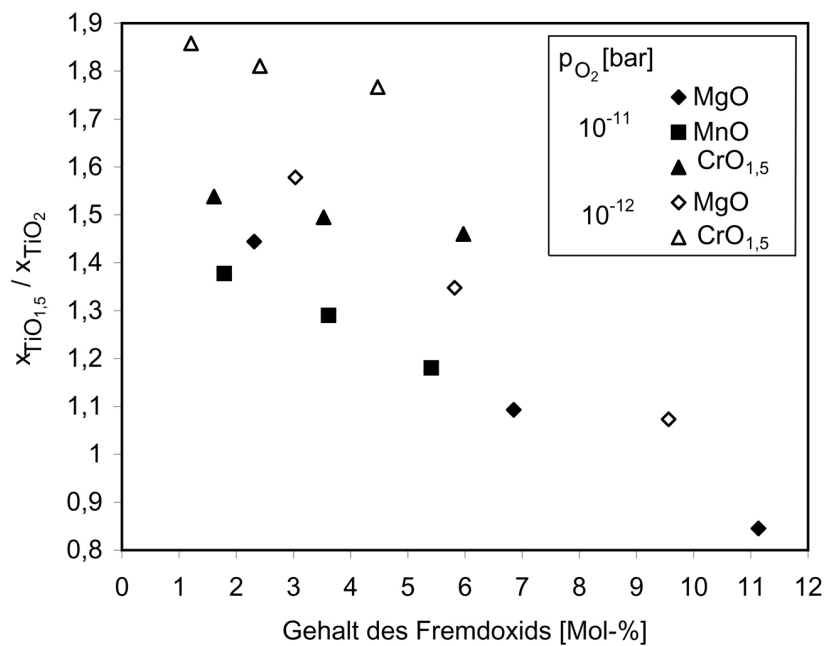


Abbildung 3.14 Einfluss von Fremdoxiden auf das Redoxgleichgewicht des Titans in Titanschlacken bei 1600 °C nach Daten aus [98]

terung der Phosphor-Reduktion verbessert. Durch Zugabe von Ferrosilicium unmittelbar vor dem Abstich²³ lassen sich die Eisen- und Phosphor-Gehalte weiter verringern. Der FeO-Gehalt derart erzeugter Schlacken beträgt unter 1 %. Nach gleichem Prinzip können arme Al-Rohstoffe zu einer hochschmelzenden Al_2O_3 -Schlacke oder bei Kalkzugabe zu einer niedrighschmelzenden $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ -Schlacke angereichert werden [120–123].

Die Auswertung des Schrifttums ist im Rahmen der vorliegenden Arbeit zwar nicht vollständig, dennoch geben die zuvor erläuterten Untersuchungen Anlass zu einer optimistischen Bewertung des modifizierten Verfahrens. Die auf Seite 30 diskutierten Zusatzmaßnahmen werden in der ausgewerteten Literatur nicht behandelt.

3.4 Zusammenfassung

Ein Großteil der verfügbaren Titanrohstoffe liegt in Form eisenhaltiger Ilmenite und Titanomagnetite vor. Um diese Erze für die alternative Titangewinnung nutzbar zu machen, sind pyrometallurgischen Hochtemperaturprozesse prinzipiell besser geeignet als hydrometallurgische Verfahren.

Thermodynamische Grundlagen Das Hauptziel bei der Erzeugung von Titanschlacke ist eine möglichst weitgehende Verringerung des FeO-Gehalt durch selektive Reduktion des Eisens. Eine wesentliche Nebenbedingung besteht darin, die Bildung von Titancarbid und -oxicarbid zu vermeiden, da diese Phasen die Metall-Schlacke-Phasentrennung sowie den Ofengang behindern und zur Verschleppung des Kohlenstoffs in nachfolgende Prozessstufen führen. Neben der FeO-Reduktion kommt es zur partiellen Reduktion des vier- zum dreiwertigen Titanoxid, die jedoch keine eigenständige Zielvorgabe, sondern einen Nebeneffekt darstellt.

Bei vorgegebenem Druck bestimmen folgende thermodynamischen Größen den Systemzustand: Die Temperatur, die Kohlenstoffaktivität, die Fe-Aktivität im Metall sowie die

²³ vermutlich zwecks silikothermischer Nachreduktion

Aktivitätskoeffizienten des FeO und der Titanoxide in der Schlacke. Für eine weitgehende FeO-Reduktion sollen Temperatur und Kohlenstoffaktivität möglichst hoch, zur Vermeidung der Carbid- und Oxicarbid-Bildung hingegen möglichst niedrig sein. Zudem wird für das Eisenoxid ein möglichst hoher und für die Titanoxide ein möglichst niedriger Aktivitätskoeffizient in der Schlacke gefordert. Die aus diesen gegensätzlichen Forderungen resultierende Notwendigkeit eines Kompromisses wird anhand des POURBAIX-Diagrammes für das System C-Fe-O-Ti qualitativ erläutert.

Prozessparameter zur Steuerung des Systemzustandes sind die Temperatur, der Kohlenstoffgehalt in der Einsatzmischung sowie metallische und oxidische Zuschlagsstoffe. Weitere wesentliche Nebenbedingungen sind eine ausreichend hohe Fluidität der Metall- und Schlackenschmelze sowie die Erzeugung eines absatzfähigen Metalls und einer geeigneten Schlacke für die nachgeschalteten Prozessstufen.

Konventionelles Verfahren Hierbei wird Ilmenit durch partielle Reduktion mit Kohlenstoff im Unterschuss bei etwa 1600 bis 1700 °C im Elektroofen zu flüssigem Roheisen und flüssiger Titanschlacke umgesetzt. Letztere entspricht im Wesentlichen dem Dreistoffsystem FeO-TiO₂-Ti₂O₃. Der FeO-Anteil von über 10 % wird gezielt in der Schlacke gehalten, um als „arteigenes“ Flussmittel zu fungieren. Nichtsdestotrotz liegt die Liquidustemperatur hoch, so dass der Prozess nahe am Schmelzpunkt der Schlacke betrieben wird. Dadurch ist das Schmelzen im arteigenen Futter aus erstarrter Schlacke möglich. Hingegen kommen Fremdoxide wie MgO (Verschleiß, Verunreinigung der Schlacke) oder Kohlenstoff (Notwendigkeit zum Kohlenstoffunterschuss) als Feuerfest nicht in Frage. Außer FeO sind keine geeigneten Flussmittel verfügbar. Dies gilt insbesondere auch für CaO, das trotz seiner ausreichend schmelzpunktserniedrigenden Wirkung und attraktiven Rohstoffbasis nicht eingesetzt werden kann, da es im nachgeschalteten Chlorid- bzw. Sulfatverfahren zu Problemen führt.

Im großtechnischen Prozess stehen Metall- und Schlackenschmelze miteinander *nicht* im thermodynamischen Gleichgewicht. Das Sauerstoffpotential und damit der FeO-Gehalt der Schlacke liegen unter Gleichgewichtsbedingungen deutlich niedriger als im technischen Betrieb. Messungen des Sauerstoffpotentials an einer Pilotanlage und mehrere Untersuchungen des Gleichgewichtes im Labormaßstab bestätigen dies durchweg. Dennoch wurde bereits im großtechnischen Maßstab gezeigt, dass Titanschlacke mit einem deutlich niedrigeren FeO-Gehalt als im konventionellen Verfahren aus vergleichbaren Einsatzstoffen bei ähnlichen Temperaturen und im gleichen Feuerfest erzeugt werden kann. Zurückzuführen ist dies vermutlich auf eine weitergehende Annäherung an den Gleichgewichtszustand durch einen höheren Anteil an Reduktionsmittel und/oder eine längere Reaktionsdauer. Nachteil der alternativen Betriebsweise ist neben einem erhöhten Energieeinsatz die hohe Viskosität der eisenarmen Schlacke bedingt durch deren hohen Schmelzpunkt und ggf. suspendiertes Titancarbid bzw. -oxicarbid. Eine effektive Gegenmaßnahme liegt im periodischen Einblasen von Luft.

Im Schrifttum werden verschiedene Reaktionsmechanismen und Ursachen für das Ungleichgewicht zwischen Metall und Schlacke im technischen Prozess diskutiert. Als wesentliche Ursache ist anzunehmen, dass die wenig überhitzte Schlacke an der Phasengrenze zum kälteren, weil indirekt beheizten Metall hochviskos wird oder gar teilweise bis vollständig erstarrt. Der messtechnisch bestätigte Temperaturunterschied zwischen Schlacke und Metall ist beträchtlich und dürfte im Wesentlichen in der Temperaturgrenzschicht auf der Schlackenseite abfallen. Zusätzlich könnte sich der Schmelzpunkt der abkühlenden Schlacke erhöhen, indem ihre Gehalte an FeO und Ti₂O₃ durch Disproportionierung verringert werden. Die hochviskose bzw. erstarrte Schlacke an der Phasengrenze führt zur Störung des Metall-Schlacke-Gleichgewichtes, indem entweder der Antransport von Sauerstoffionen oder der Abtransport von CO-Gasblasen durch die Schlacke behindert werden. Das ausgeprägte Ungleichgewicht zwischen Metall und Schlacke ist für das konventionelle

Verfahren eine Notwendigkeit, da unter Gleichgewichtsbedingungen der FeO-Gehalt der Schlacke für eine ausreichende Schmelzpunktserniedrigung zu gering wäre.

Modifiziertes Verfahren Die Metallothermie im Rahmen einer alternativen Titangeinnung stellt an den Einsatzstoff Titanschlacke andere Anforderungen als das Chlorid- bzw. Sulfatverfahren: Einerseits muss der Gehalt an Verunreinigungen, die edler als Titan sind, möglichst gering sein, weshalb konventionelle Schlacken hierfür ungeeignet sind. Andererseits stört ein CaO-Anteil in der Schlacke bei der Metallothermie keineswegs, sondern wird zumindest bei der Aluminothermie ohnehin als Flussmittel zugeschlagen.

Der CaO-Zusatz ermöglicht eine deutliche Verringerung der Liquidustemperatur und damit eine stärkeren Überhitzung der Titanschlacke, so dass im Gegensatz zum konventionellen Verfahren mit einer weitgehenden Einstellung des Metall-Schlacke-Gleichgewichtes gerechnet werden kann. Dies gewährleistet deutlich verringerte FeO-Gehalte und als Nebeneffekt eine merkliche Vorreduktion des Titans. Der Zuschlag des hochbasischen CaO hat zusätzlich einen positiven Einfluss auf die Mischphasenthermodynamik der Schlacke: Die Aktivität des vergleichsweise basischen FeO wird erhöht und seine selektive Reduktion dadurch begünstigt, während die Aktivitäten der vergleichsweise sauren Titanoxide verringert und die unerwünschte Bildung von Titancarbid bzw. -oxicarbid folglich erschwert wird. Allerdings dürfte der Gehalt an sauren Fremdoxiden und Schwefel in der Schlacke zunehmen.

Der CaO-Zusatz allein könnte durch die Gleichgewichtseinstellung und die geänderte Mischphasenthermodynamik der Schlacke dazu führen, dass bei gleicher Temperatur und Kohlenstoffaktivität wie im konventionellen Verfahren eine Titanschlacke mit ausreichend niedrigem FeO-Gehalt unter Vermeidung der Carbid- bzw. Oxicarbid-Bildung erzeugt werden kann. Gelingt dies nicht, können verschiedene zusätzliche Maßnahmen ergriffen werden. Bei einstufiger Prozessführung sind dies: 1) Eine Temperaturänderung, die allerdings nur sehr eingeschränkt möglich ist 2) eine Änderung der Kohlenstoffaktivität durch Variation des Kohlenstoffanteils in der Einsatzmischung, wobei eine wesentliche Steigerung der Aktivität vermutlich nicht sinnvoll ist 3) ein zusätzlicher MgO-Anteil zur Erhöhung der Basizität, wobei hohe MgO-Gehalte in der nachgeschalteten Metallothermie von Nachteil sein dürften. Für den Fall einer zweistufigen Prozessführung werden drei weitere Maßnahmen diskutiert: 1) Eine Absenkung der Fe-Aktivität durch Verdünnung des Eisens mit einem Fremdmittel, das im metallischen Zustand eingesetzt oder durch Koreduktion des entsprechenden Oxids in situ erzeugt wird; favorisiert werden Mangan in Form von Ferromangan carburé und ggf. alternativ erzeugtes Titanmetall 2) eine metallothermische Nachreduktion, vornehmlich durch Aluminium 3) eine Reoxidation des Carbids bzw. Oxicarbids, deren Bildung bewusst in Kauf genommen wird, um durch gesteigerte Kohlenstoffaktivität einen verringerten FeO-Gehalt zu erzielen; gebundener Kohlenstoff wird durch Einblasen von Sauerstoff oder Luft als CO entfernt, wobei ein erhöhter Verbrauch an Kohlenstoff und die Revidierung der Vorreduktion des Titans von Nachteil sind.

Die Verwendung von arteigenem Feuerfest aus erstarrter Schlacke ist im modifizierten Verfahren wegen der merklichen Überhitzung der Schlacke nur unter intensiver Ofenkühlung und entsprechend hohem Energieaufwand möglich. Stattdessen muss ungekühltes Feuerfest im direkten Kontakt mit der flüssigen Schlacke verwendet werden, dessen Auflösung nicht zu übermäßigem Feuerfestverschleiß oder unzulässiger Verunreinigung der Titanschlacke führen darf. MgO und Al_2O_3 sind in beträchtlichem Maße in Titanschlacke löslich, wodurch sie einem starken Verschleiß unterliegen und insbesondere zu unüberwindlichen Problemen in der nachgeschalteten Metallothermie führen. Ihr Einsatz als Feuerfest ist ausschließlich unter Ungleichgewichtsbedingungen möglich, bei denen sich das jeweilige Auflösungsgleichgewicht nicht einstellt. Gleiches gilt für Graphit, der unter Gleichgewichtsbedingungen die Kohlenstoffaktivität im Reaktionssystem auf Eins festlegt und damit zu unerwünschter Carbid- bzw. Oxicarbid-Bildung führen dürfte. Hingegen steht CaTiO_3 mit

CaO-haltiger Titanschlacke im Gleichgewicht und besitzt zudem einen ausreichend hohen Schmelzpunkt, weshalb es als Feuerfest für das modifizierte Verfahren favorisiert wird. Es kann entweder durch Umsetzung von CaO-Feuerfest mit Titanschlacke in situ erzeugt oder von vorneherein als CaTiO_3 -Feuerfest mit einer im Vergleich zum CaO besseren Hydrationsbeständigkeit eingesetzt werden.

Der CaO-Zusatz hat den weiteren Vorteil, dass er den spezifischen elektrischen Widerstand der Schlacke erhöht und damit deren direkte Widerstandsbeheizung möglich macht.

Im Schrifttum ist der Einfluss von Fremdoxiden als Flussmittel oder Verunreinigungen bei der Gewinnung von Titanschlacke recht gut untersucht. Die in der vorliegenden Arbeit herausgearbeiteten Einflussgrößen und Zusammenhänge werden durchweg qualitativ bestätigt, die hier diskutierten Zusatzmaßnahmen hingegen nicht thematisiert. Die Auswertung der Literatur ist unvollständig, gibt jedoch Anlass zu einer optimistischen Beurteilung des modifizierten Verfahrens.

4 Aluminothermische Direktreduktion und Raffination

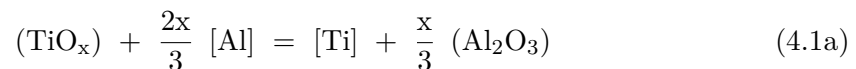
4.1 Aluminothermische Direktreduktion

4.1.1 Thermodynamik

4.1.1.1 Identifikation des Gleichgewichtes

Die Reduktion von Titanoxid mit Aluminium führt unter Standardbedingungen gemäß dem Stabilitätsdiagramm für Oxide in **Abb. 2.5** auf Seite 10 direkt zu sauerstoffhaltigem Titanmetall. Zudem ist Aluminium verhältnismäßig kostengünstig und in guter Reinheit industriell verfügbar, besitzt einen niedrigen Dampfdruck und dient in zahlreichen Titanwerkstoffen¹ unter teilweise beträchtlichen Gehalten als Legierungselement. Tonerdehaltige Schlacken können durch Kalkzugabe auf hinreichend niedrige Schmelzpunkte und Al_2O_3 -Aktivitäten konditioniert werden.

Die aluminothermische Direktreduktion kann durch folgendes Gleichgewicht zwischen der Oxid- und der Metallphase beschrieben werden:



$$\frac{a_{\text{Ti}} \cdot a_{\text{Al}_2\text{O}_3}^{x/3}}{a_{\text{TiO}_x} \cdot a_{\text{Al}}^{2x/3}} = \exp\left(-\frac{\Delta G_{(4.1a)}^0}{R \cdot T}\right) \quad (4.1b)$$

In der Oxidphase kann das multivalente Titan als Ti^{2+} , Ti^{3+} oder Ti^{4+} (gemäß Ionen-theorie) bzw. TiO , Ti_2O_3 oder TiO_2 (gemäß Molekulartheorie) vorliegen. Das Redox-gleichgewicht des Titans hat Einfluss auf die physikalischen Eigenschaften der Oxidphase (insbesondere Liquidustemperatur und Viskosität), die Gleichgewichtslage von Reaktion (4.1a) (ΔG^0 , a_{TiO_x}) und die Stoffbilanz der Umsetzung (erforderliche Menge an Aluminium). Bestimmt wird es durch das *Sauerstoffpotential*, die *Ti-Aktivität der Metallphase*, die *Temperatur* sowie von der *Mischphasenthermodynamik der Oxidphase*.

Die Abhängigkeit vom *Sauerstoffpotential* kann unter Anwendung der Molekulartheorie

¹ in Titanlegierungen bis 7 Gew.-% Al (darüber Versprödung durch Ti_3Al -Bildung [124]), insbesondere im mengenmäßig weit bedeutsamsten Titanwerkstoff TiAl6V4 mit 6 % Al; zudem in intermetallischen Titanaluminiden, insbesondere in γ -TiAl

mittels folgender Gleichungen beschrieben werden:

$$(\text{TiO}_2) = \frac{1}{2} (\text{Ti}_2\text{O}_3) + \frac{1}{4} \{\text{O}_2\} \quad (4.2a)$$

$$\frac{(\% \text{Ti}_2\text{O}_3)^{1/2}}{(\% \text{TiO}_2)} = \frac{f_{\text{TiO}_2}}{f_{\text{Ti}_2\text{O}_3}^{1/2}} \cdot p_{\text{O}_2}^{-\frac{1}{4}} \cdot \exp\left(-\frac{\Delta G_{(4.2a)}^0}{R \cdot T}\right) \quad (4.2b)$$

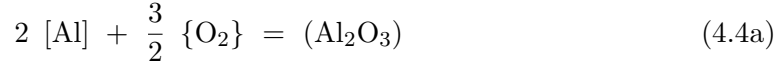
$$\Delta G_{(4.2a)}^0 (1000 - 2300 \text{ K}) = (192576 - 50,2 \cdot T) \frac{\text{J}}{\text{mol-FU}} [65]$$

$$(\text{Ti}_2\text{O}_3) = 2 (\text{TiO}) + \frac{1}{2} \{\text{O}_2\} \quad (4.3a)$$

$$\frac{(\% \text{TiO})^2}{(\% \text{Ti}_2\text{O}_3)} = \frac{f_{\text{Ti}_2\text{O}_3}}{f_{\text{TiO}}^2} \cdot p_{\text{O}_2}^{-\frac{1}{2}} \cdot \exp\left(-\frac{\Delta G_{(4.3a)}^0}{R \cdot T}\right) \quad (4.3b)$$

$$\Delta G_{(4.3a)}^0 (1000 - 2300 \text{ K}) = (433308 - 82,7 \cdot T) \frac{\text{J}}{\text{mol-FU}} [65]$$

Demnach verringert sich die Wertigkeit des Titans mit abnehmendem Sauerstoffpotential. Letzteres kann für die Aluminothermie aus folgendem Gleichgewicht ermittelt werden:



$$p_{\text{O}_2} = \left(\frac{a_{\text{Al}_2\text{O}_3}}{a_{\text{Al}}^2}\right)^{\frac{2}{3}} \cdot \left(\exp\left(-\frac{\Delta G_{(4.4a)}^0}{R \cdot T}\right)\right)^{-\frac{2}{3}} \quad (4.4b)$$

$$\Delta G_{(4.4a)}^0 (1000 - 2300 \text{ K}) = (-1686529 + 326,4 \cdot T) \frac{\text{J}}{\text{mol-FU}} [65]$$

Abb. 4.1 zeigt das nach Gleichung (4.4b) berechnete Sauerstoffpotential für Standardbedingungen sowie verschiedene in Frage kommende Al- und Al_2O_3 -Aktivitäten. Bei der Aluminothermie unter typischen, hohen Temperaturen liegt das Sauerstoffpotential bei etwa 10^{-20} bis 10^{-15} bar. Gemäß dem Stabilitätsdiagramm für Oxide in **Abb. 2.5** auf Seite 10 sind unter diesen Bedingungen TiO und Ti_2O_3 die relevanten Spezies. Im Schrifttum ist der Zusammenhang zwischen dem Redoxgleichgewicht des Titans und dem Sauerstoffpotential in verschiedenen Oxidschlacken teilweise recht umfassend untersucht, jedoch unter Sauerstoffpotentialen, wie sie in der Stahlerzeugung vorherrschen [125–135]. Diese liegen höher als bei der Aluminothermie. Entsprechende Messdaten für Schlacken der Systeme CaO-TiO_x bzw. Al_2O_3 -CaO-TiO_x sind in **Abb. 4.2** dargestellt und bestätigen die vorangegangenen Überlegungen qualitativ.

Der Einfluss der *Ti-Aktivität in der Metallphase* auf das Redoxgleichgewicht des Titans

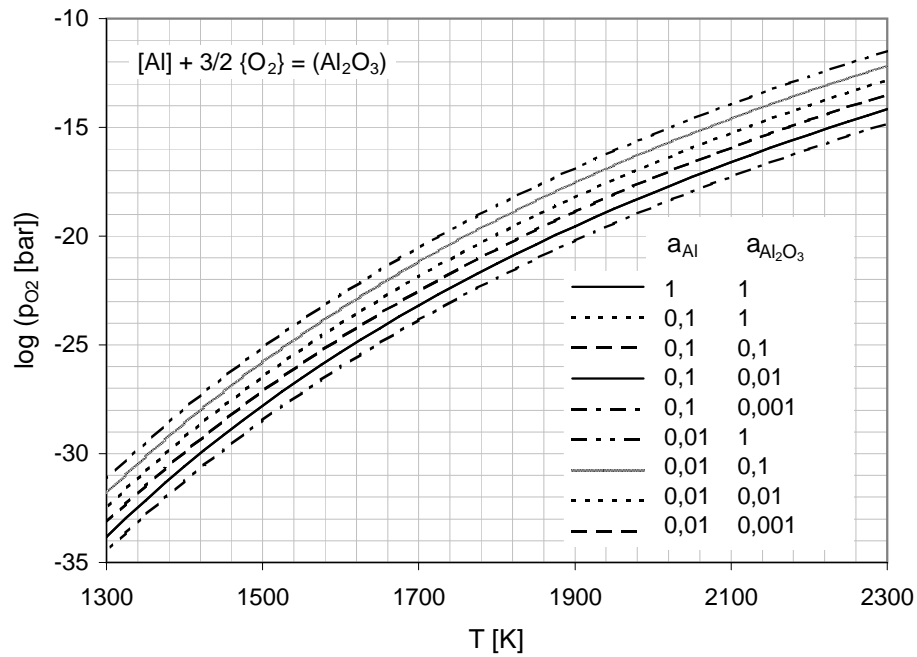


Abbildung 4.1 Berechnetes Sauerstoffpotential für verschiedene Al- und Al_2O_3 -Aktivitäten

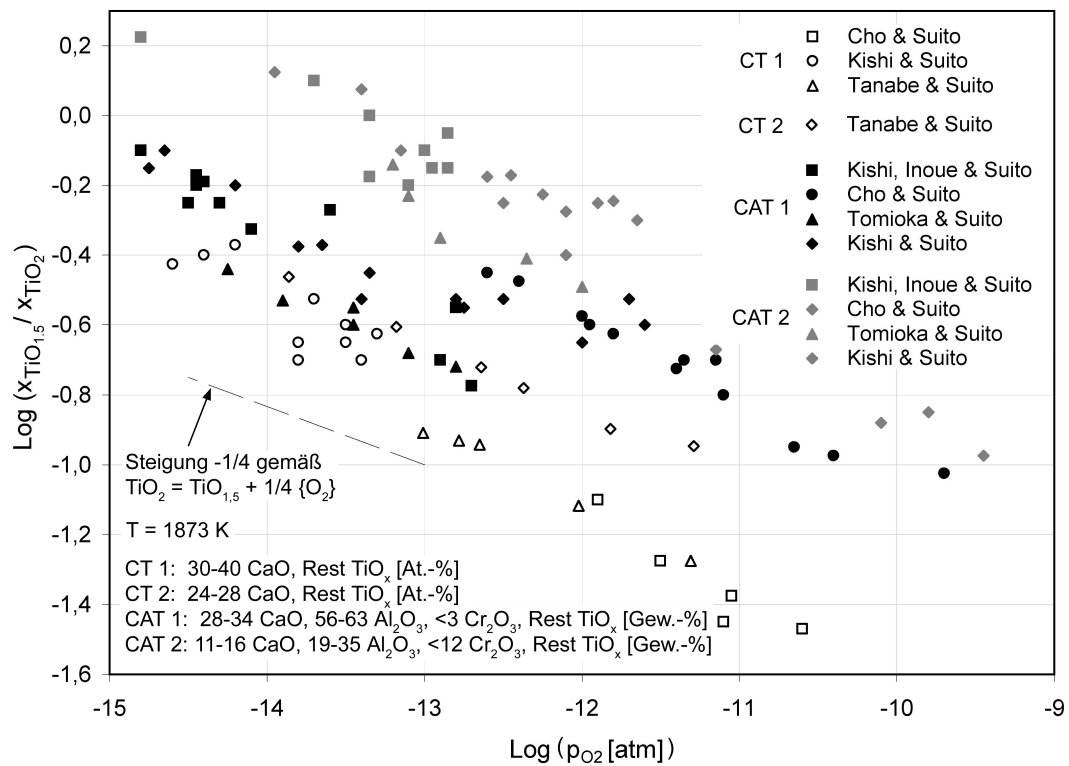
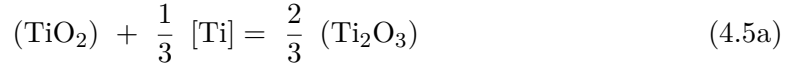


Abbildung 4.2 Redoxgleichgewicht des Titans in CaO-TiO_x - und $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-TiO}_x$ -Schlacken in Abhängigkeit vom Sauerstoffpotential nach Daten aus [125–129]

lässt sich anhand folgender Gleichungen erörtern:



$$\frac{(\% \text{Ti}_2\text{O}_3)^{2/3}}{(\% \text{TiO}_2)} = \frac{f_{\text{TiO}_2}}{f_{\text{Ti}_2\text{O}_3}^{2/3}} \cdot a_{\text{Ti}}^{1/3} \cdot \exp\left(-\frac{\Delta G_{(4.5a)}^0}{R \cdot T}\right) \quad (4.5b)$$

$$\Delta G_{(4.5a)}^0 (1000 - 2300 \text{ K}) = (-55616 - 8,5 \cdot T) \frac{\text{J}}{\text{mol-FU}} [65]$$

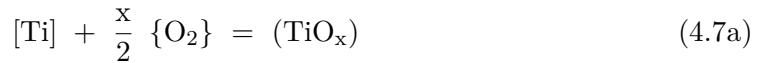


$$\frac{(\% \text{TiO})^3}{(\% \text{Ti}_2\text{O}_3)} = \frac{f_{\text{Ti}_2\text{O}_3}}{f_{\text{TiO}}^3} \cdot a_{\text{Ti}} \cdot \exp\left(-\frac{\Delta G_{(4.6a)}^0}{R \cdot T}\right) \quad (4.6b)$$

$$\Delta G_{(4.6a)}^0 (1000 - 2300 \text{ K}) = (-94615 + 1,1 \cdot T) \frac{\text{J}}{\text{mol-FU}} [65]$$

Folglich verringert sich die Wertigkeit des Titans mit steigender Ti-Aktivität. Gemäß dem Stabilitätsdiagramm für Oxide in **Abb. 2.5** auf Seite 10 steht unter Standardbedingungen TiO im Gleichgewicht mit der (sauerstoffhaltigen) Metallphase. Bei der Aluminothermie mit ihrer titanreichen Metallphase dürfte dementsprechend Ti^{2+} die Majoritätsspezies, Ti^{3+} hingegen die Minoritätsspezies darstellen und vierwertiges Titan keine Rolle spielen. Im Schrifttum ist der Einfluss der Ti-Aktivität lediglich bei geringen Ti-Gehalten entsprechend den Gegebenheiten der Eisen- und Stahlerzeugung untersucht [112, 125, 128, 136]. Die vorangegangenen Erläuterungen werden qualitativ bestätigt, beispielhaft dargestellt in **Abb. 4.3**.

Sauerstoffpotential und Ti-Aktivität legen bei gegebener Temperatur die TiO_x -Aktivitäten eindeutig fest: Das System der Gleichungen (4.2b) und (4.5b) liefert die beiden Unbekannten a_{TiO_2} und $a_{\text{Ti}_2\text{O}_3}$, Einsetzen von $a_{\text{Ti}_2\text{O}_3}$ in Gleichung (4.3b) ergibt die dritte Unbekannte a_{TiO} ². Daher kann der Einfluss der beiden Parameter auch in Form des folgenden, generischen Gleichgewichtes formuliert werden:



$$(\% \text{TiO}_x) = \frac{a_{\text{Ti}} \cdot p_{\text{O}_2}^{x/2}}{f_{\text{TiO}_x}} \cdot \exp\left(-\frac{\Delta G_{(4.7a)}^0}{R \cdot T}\right) \quad (4.7b)$$

Aus den Gleichgewichten (4.2a), (4.3a), (4.5a) und (4.6a) lässt sich der qualitative Einfluss beider Parameter jedoch anschaulicher ableiten.

Der Einfluss der *Temperatur* auf das Redoxgleichgewicht ist durch die Temperaturabhängigkeit der GIBBS-Energien für die Gleichgewichte (4.2a), (4.3a), (4.5a) und (4.6a) gegeben, wenn die Oxidaktivitäten im betrachteten Temperaturbereich als konstant angenommen werden. Mit zunehmender Temperatur verschieben sich beide Gleichgewichte (4.2a) und

² beispielhafter Lösungsweg

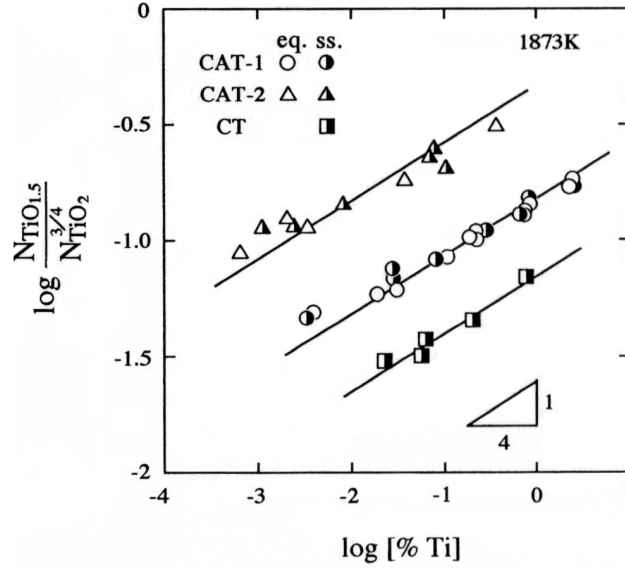
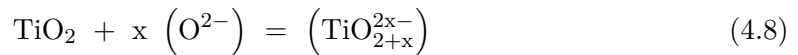


Abbildung 4.3 Wertigkeit des Titans in CaO-TiO_x (CT)- und CaO-Al₂O₃-TiO_x (CAT)-Schlacken in Abhängigkeit vom Titangehalt der Metallphase [125]

(4.3a) leicht zum jeweils niedrigwertigeren Oxid, d. h. die Wertigkeit des Titans nimmt ab. Die beiden Gleichgewichte (4.5a) und (4.6a) sind nahezu temperaturunabhängig. Der im Vergleich zu den anderen Parametern geringe Einfluss der Temperatur ist im Schrifttum bestätigt [127, 130].

Die *Mischphasenthermodynamik der Oxidphase* bestimmt über die Aktivitätskoeffizienten f_i den Zusammenhang zwischen den Aktivitäten der verschiedenen Titanspezies, die durch Sauerstoffpotential, Ti-Aktivität und Temperatur vorgegeben sind, und ihren Gehalten. Qualitative Aussagen lassen sich durch Einführung der Basizität als Maßgröße für die Mischphasenthermodynamik der Oxidphase erzielen. Ein basisches Oxid weist in einer basischen Oxidphase einen hohen, in einer sauren Oxidphase hingegen einen niedrigen Aktivitätskoeffizient auf; für ein saures Oxid gilt das Umgekehrte. Das Verhältnis zwischen den Basizitäten der verschiedenen Titanoxide bestimmt somit, wie das Redoxgleichgewicht des Titans von der Basizität der Oxidphase abhängt. Während zwei- und dreiwertiges Titan basisch ist, d. h. als Netzwerkwandler Sauerstoffanionen abgibt, ist vierwertiges Titan amphoter [130]. Daher sind zwei Fälle zu unterscheiden.

In einer basischen Oxidphase wirkt TiO₂ als Säure, d. h. es nimmt als Netzbildner Sauerstoffanionen unter Bildung von Anionenkomplexen auf:



Hierbei ergibt sich x aus dem Polymerisationsgrad des Anionenkomplexes. Für die Basizitäten der Titanoxide gilt in diesem Fall:

$$B_{\text{TiO}} > B_{\text{Ti}_2\text{O}_3} > B_{\text{TiO}_2} \quad (4.9)$$

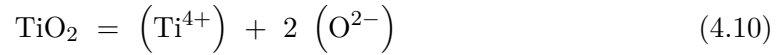
Die Reihenfolge von zwei- und dreiwertigem Titan kann dabei aus der elektrostatischen Anziehung zwischen Titankation und Sauerstoffanion, bestimmt durch Ladung und Radius des Kations, abgeschätzt werden [107]. Mit steigender Basizität der Oxidphase werden die höherwertigen Spezies durch einen sinkenden Aktivitätskoeffizienten gegenüber den nie-

Tabelle 4.1 Chemisches Verhalten von TiO_2 in verschiedenen Schlacken

Chemische Zusammensetzung [Gew.-%]	Verhalten TiO_2	Literatur
13-22 CaO, Rest TiO_x	sauer	[127]
25-52 CaO, 20-61 SiO_2 , 7-52 TiO_x	sauer	[130]
34-49 CaO, 38-52 SiO_2 , 13 TiO_2	sauer	[134]
25-53 CaO, 27-46 SiO_2 , 10-55 TiO_x	sauer	[131]
ca. 35-55 MnO, ca. 10-35 SiO_2 , ca. 30-40 Ti_2O_3	sauer	[132]
35-50 CaO, 25-45 SiO_2 , 7-22 Al_2O_3 , 10 MgO, Rest TiO_x	sauer	[112]
ca. 62-82 SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_x ($\frac{\text{Al}_2\text{O}_3}{\text{TiO}_x} \approx 0,67$)	basisch	[137]
CaO, SiO_2 ($\frac{\text{CaO}}{\text{SiO}_2} \approx 0,3-1,3$), 10 Al_2O_3 , < 4 TiO_x	basisch ($\frac{\text{CaO}}{\text{SiO}_2} < 1$) sauer ($\frac{\text{CaO}}{\text{SiO}_2} > 1$)	[138]

derwertigen Titanoxiden bevorzugt und das Redoxgleichgewicht des Titans entsprechend verschoben. In der Literatur ist diese Tendenz für das Verhältnis zwischen Ti^{3+} und Ti^{4+} gemäß **Tab. 4.1** in den Systemen CaO- TiO_x , CaO- SiO_2 - TiO_x , MnO- SiO_2 - TiO_x und CaO- SiO_2 -MgO- Al_2O_3 - TiO_x bestätigt.

In einer sauren Oxidphase hingegen wirkt TiO_2 als Base, indem es als Netzwerkwandler Sauerstoffanionen abgibt:



In diesem Fall gilt:

$$B_{\text{TiO}_2} > B_{\text{Ti}_2\text{O}_3} \quad (4.11)$$

Mit steigender Basizität der Oxidphase verschiebt sich das Redoxgleichgewicht des Titans nun in Richtung der niederwertigen Spezies, da deren Aktivitätskoeffizient abgesenkt wird. Dies ist in der Literatur gemäß **Tab. 4.1** für das System Al_2O_3 - SiO_2 - TiO_x belegt. In Schlacken des Systems CaO- SiO_2 - Al_2O_3 - TiO_x zeigt das vierwertige Titan demnach ein amphoterer Verhalten.

Für CaO- Al_2O_3 - TiO_x -Schlacken, wie sie für die Aluminothermie von Relevanz sind³, liegen keine entsprechenden Untersuchungen vor. Die Mischphasenthermodynamik dieses Systems muss daher abgeschätzt werden, was durch den ebenfalls amphoterer Charakter des Al_2O_3 erschwert wird. Dennoch ist mit Blick auf **Tab. 4.1** anzunehmen, dass sich TiO_2 bei Tonerdesättigung vermutlich, bei Kalksättigung höchstwahrscheinlich als Säure verhält. Die Basizität der Titanoxide verringert sich dann gemäß Gleichung (4.8) mit steigender Wertigkeit, so dass TiO_2 in hochbasischen Oxidphasen einen deutlich niedrigeren Aktivitätskoeffizienten als Ti_2O_3 und insbesondere TiO aufweist.

Insgesamt verschiebt sich das Redoxgleichgewicht des Titans durch das niedrige Sauerstoffpotential, die hohe Ti-Aktivität der Metallphase und die hohe Temperatur einerseits zu den niederwertigen Spezies, durch die Mischphasenthermodynamik der Oxidphase andererseits zu den höherwertigen Spezies. Die letztlich resultierende Gleichgewichtslage wird bestimmt durch die relative Stärke dieser gegensätzlichen Einflüsse. Es kann abgeschätzt werden, dass das Sauerstoffpotential und die Ti-Aktivität unter den vier Parametern mit Abstand den stärksten Einfluss ausüben und bei der Aluminothermie folglich zwei- und/oder dreiwertiges Titan dominieren dürften. In [124, 139] wird TiO als relevan-

³ siehe Abschnitt 4.1.1.2

tes Oxid angegeben. Die in [140] gegebenen Schlackenanalysen liefern diesbezüglich keine eindeutige Aussage, vermutlich weil die Phasentrennung von Metall und Schlacke infolge der kurzen Reaktionsdauer unvollständig oder die Analysenmethode zu ungenau war. Belastbare Literaturaussagen sind nicht verfügbar.

4.1.1.2 Beeinflussung der Gleichgewichtslage

Das *Hauptziel* der aluminothermischen Reduktion ist die Erzeugung eines Metalls mit möglichst hohem Ti-Gehalt und möglichst niedrigem Al-Gehalt:

$$\stackrel{(4.1b)}{\Leftrightarrow} \frac{a_{\text{Ti}}}{a_{\text{Al}}^{2x/3}} = \frac{a_{\text{TiO}_x}}{a_{\text{Al}_2\text{O}_3}^{x/3}} \cdot \exp\left(-\frac{\Delta G_{(4.1a)}^0}{R \cdot T}\right) \quad (4.1c)$$

$$a_i = f_i \cdot [\%i] \quad (4.1d)$$

$$\stackrel{(4.1c), (4.1d)}{\Rightarrow} \frac{[\% \text{Ti}]}{[\% \text{Al}]^{2x/3}} = \frac{f_{\text{Al}}^{2x/3}}{f_{\text{Ti}}} \cdot \frac{a_{\text{TiO}_x}}{a_{\text{Al}_2\text{O}_3}^{x/3}} \cdot \exp\left(-\frac{\Delta G_{(4.1a)}^0}{R \cdot T}\right) \quad (4.1e)$$

Gemäß Gleichung (4.1e) lassen sich hohe Ti- und niedrige Al-Gehalte unter folgenden Bedingungen erreichen:

- Eine geringe Temperatur
- Eine geringe Standard-GIBBS-Energie, d. h. eine niedrige Temperatur⁴
- Eine hohe TiO_x - und eine niedrige Al_2O_3 -Aktivität
- Ein niedriger Ti- und ein hoher Al-Aktivitätskoeffizient

Möglichkeiten der Beeinflussung dieser Größen werden im Folgenden diskutiert.

Temperatur Die Standard-GIBBS-Energie relevanter Reduktionsreaktionen verringert sich gemäß **Abb. 4.4** leicht mit abnehmender Temperatur. Zudem tritt die Temperatur im Nenner des Exponentialterms in Gleichung (4.1e) auf. Folglich ist eine möglichst niedrige Prozesstemperatur anzustreben. Die Temperaturabhängigkeit des Gleichgewichtes ist jedoch nicht sehr stark. Dies belegen Experimentaldaten zur aluminothermischen Reduktion unter Tonerdesättigung in **Abb. 4.12** auf Seite 57 und in **Abb. 4.10** auf Seite 55. Voraussetzung für eine hinreichende Prozesskinetik und Phasentrennung ist, dass sämtliche an der Umsetzung beteiligten Phasen flüssig sind. Das Phasendiagramm des Systems Al-Ti ist in **Abb. 4.5** dargestellt. Die Liquidusfläche für Al-O-Ti-Schmelzen ist nicht bekannt [141, 142]; die Temperaturen dürften geringfügig bis deutlich höher, jedenfalls nicht niedriger liegen als für Al-Ti-Schmelzen. Die Systeme Al_2O_3 - TiO_2 und Al_2O_3 - Ti_2O_3 weisen minimale Liquidustemperaturen von 1700 °C auf. Um überhaupt eine ausreichend niedrigschmelzende Schlacke zu erhalten, ist vielmehr die Zugabe eines Flussmittels erforderlich. Hierfür ist CaO gemäß **Abb. 4.6** und **4.7** gut geeignet. Da CaO zudem gemäß **Abb. 2.5** auf Seite 10 thermodynamisch sehr stabil und Calcium mit Titan annähernd unmischbar ist, geht es trotz der stark reduzierenden Bedingungen nicht in die Schmelze, sondern verbleibt in der Schlacke. Als Flussmittel ungeeignet sind hingegen MgO wegen dessen unzureichender schmelzpunktniedrigenden Wirkung sowie SiO_2 und sonstige

⁴ vgl. **Abb. 4.4**

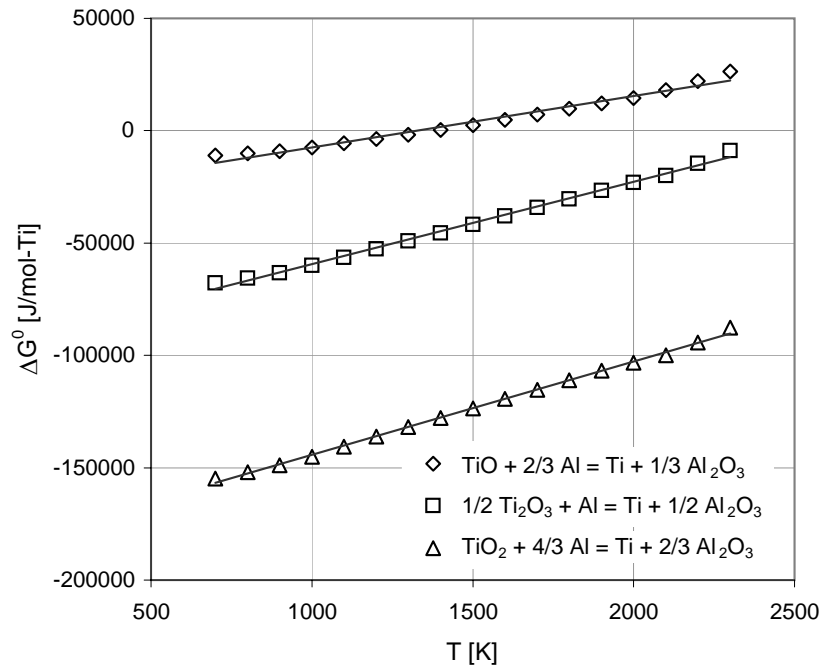


Abbildung 4.4 Temperaturabhängigkeit der Standard-GIBBS-Energie relevanter Reaktionen nach Daten aus [65]

gängige Oxide aufgrund deren zu geringen thermodynamischen Stabilität und teilweise starken Mischbarkeit mit Titan. Ebensovienig kommen große Gehalte an nichtoxidischen Flussmitteln wie Flusspat CaF_2 in Betracht.

Die optimale Reduktionstemperatur liegt somit möglichst wenig oberhalb des Schmelzpunktes der höchstschmelzenden Phase im System, d. h. bei etwa 1700 °C. Höhere Temperaturen sind auch aus verfahrenstechnischen und energetischen Gründen nicht sinnvoll, zumal die Verdampfung von Aluminium und dessen Suboxid Al_2O rapide zunimmt [140].

TiO_x- und Al₂O₃-Aktivität Die Aktivitäten der Oxide in der Schlacke lassen sich auf dreierlei Weise beeinflussen: Durch die *Titan-Ausbeute*, durch den *CaO-Gehalt* und durch die *Wahl des Feuerfests*.

Die *Titan-Ausbeute* gibt an, wieviel des als Oxid eingesetzten Titans in die Metallphase reduziert wird. Sie wird durch das Al/TiO_x-Verhältnis der Einsatzstoffe gesteuert. Die Reduktion des Titans ist gemäß Gleichung (4.1a) mit der Oxidation einer äquivalenten Menge Aluminium verbunden, so dass die Gehalte und damit Aktivitäten von TiO_x und Al₂O₃ gekoppelt sind. Bei einer niedrigen Titan-Ausbeute verbleibt viel Titanoxid unreduziert in der Schlacke und es entsteht nur wenig Al₂O₃. Entsprechend ist die TiO_x-Aktivität hoch und die Al₂O₃-Aktivität niedrig, wodurch das Reduktionsgleichgewicht zu hohen Ti- und niedrigen Al-Gehalten verschoben wird. Von Nachteil ist jedoch die geringe Ausnutzung des Einsatzstoffes Titanoxid. Aus wirtschaftlicher Sicht wird daher als *Nebenbedingung* eine möglichst hohe Titan-Ausbeute gefordert, die sich allerdings nur unter niedrigen Ti- und höheren Al-Gehalten erreichen lässt.

Die Zugabe eines Fremdoxides ist eine weitere Möglichkeit, um die Mischphasenthermodynamik der Schlacke zu beeinflussen. Das Fremdoxid muss den Aktivitätskoeffizienten des TiO_x möglichst stark erhöhen und denjenigen des Al₂O₃ möglichst weit erniedrigen. Hierfür ist die Bildung einer entsprechenden Mischphase – aus kinetischen Gründen einer Schmelze – erforderlich. Darüberhinaus muss das Fremdoxid ausreichend thermodynamisch stabil und das entsprechende Metall mit Titan schlecht mischbar sein, um nicht

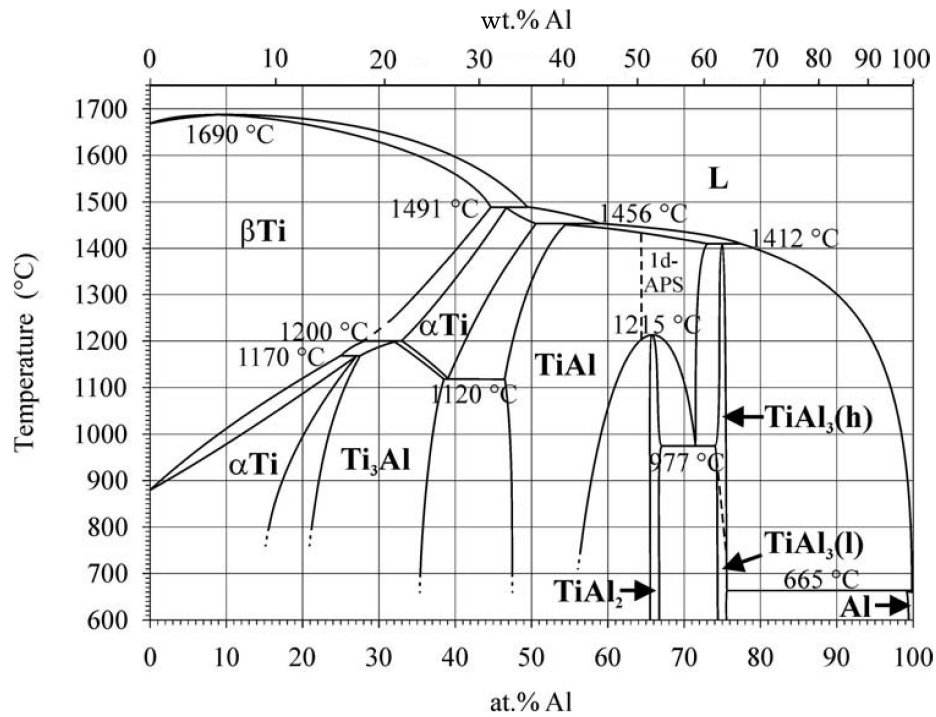
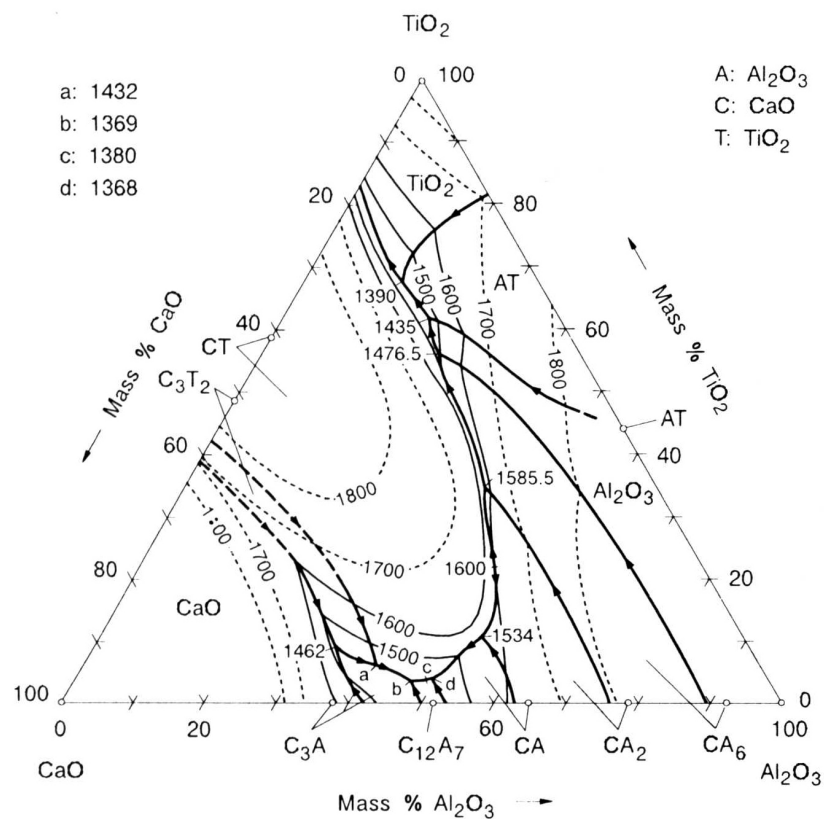


Abbildung 4.5 Phasendiagramm des Al-Ti-Systems (frei nach [143])

Abbildung 4.6 Liquidusfläche des Systems Al₂O₃-CaO-TiO₂ [90]

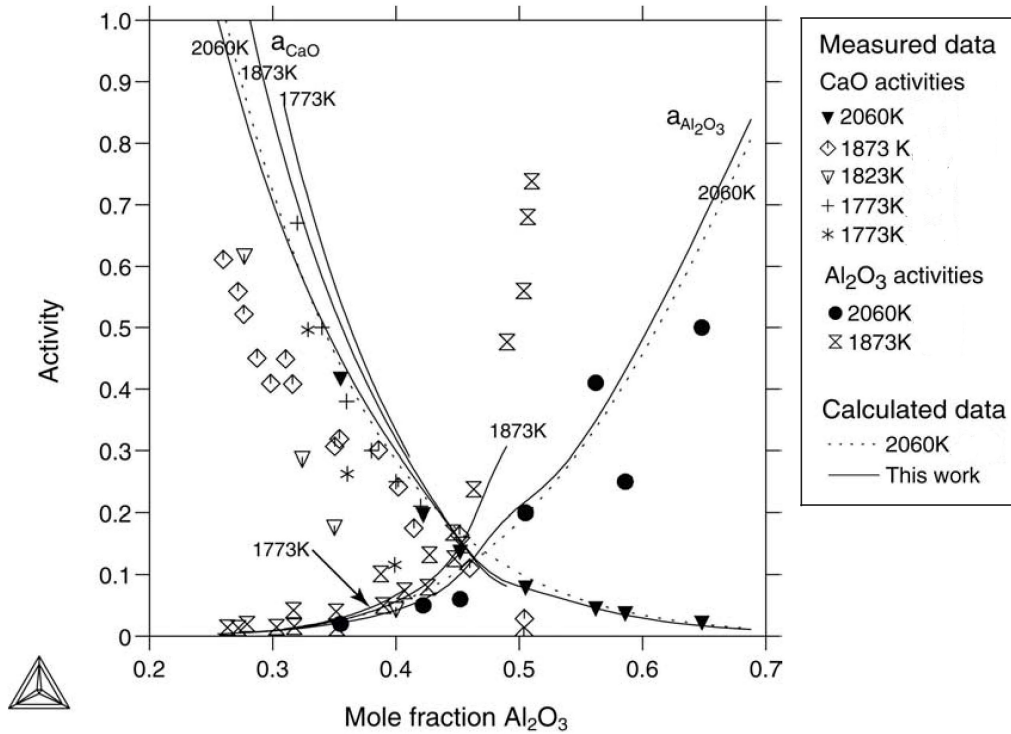


Abbildung 4.8 Aktivitäten im System Al_2O_3 -CaO (frei nach [145])

Abschnitt 4.1.1.1 für das Redoxgleichgewicht des Titans praktiziert wurde. In basischen Mischphasen, als welche die hier betrachteten Al_2O_3 -CaO- TiO_x -Schlacken angenommen werden, liegt der Aktivitätskoeffizient eines Oxids umso niedriger, je geringer seine Basizität ist. Ausgehend von den elektrostatischen Wechselwirkungen zwischen Sauerstoffanion und jeweiligem Kation, die durch Kationenladung und Ionenabstand bestimmt werden, sollte TiO_2 saurer sein als Al_2O_3 [107, 151]; tatsächlich jedoch verhält es sich basischer [112, 152]. Der Grund hierfür liegt darin, dass der „effektive Kationenradius“ des Ti^{4+} -Ions infolge seines nicht kugelsymmetrischen, leicht verzerrbaren elektrostatischen Feldes merklich größer ist als der theoretische [107]. Infolgedessen ist die Bindung des Sauerstoffanions schwächer und die Basizität des TiO_2 somit höher als erwartet. In Abschnitt 4.1.1.1 wurde dargelegt, dass sich die Basizität der Titanoxide in basischen Oxidphasen mit zunehmender Wertigkeit verringert. Somit gilt die nachstehende Reihenfolge:

$$B_{\text{CaO}} > B_{\text{TiO}} > B_{\text{Ti}_2\text{O}_3} > B_{\text{TiO}_2} > B_{\text{Al}_2\text{O}_3} \quad (4.12)$$

Da gemäß Abschnitt 4.1.1.1 bei der Aluminothermie die niederwertigen Spezies TiO und Ti_2O_3 gegenüber dem TiO_2 dominieren, dürfte der TiO_x - im Vergleich zum Al_2O_3 -Aktivitätskoeffizienten deutlich größer sein.

In [136] wurden die Aktivitätskoeffizienten von drei- und vierwertigem Titan in Schlacken des Systems CaO- Al_2O_3 -MgO- TiO_x - SiO_2 bei 1873 K entsprechend **Tab. 4.3** bestimmt. Allerdings wurden zur Berechnung des Sauerstoffpotentials geschätzte Al_2O_3 -Aktivitäten verwendet, was die Vertrauenswürdigkeit der Ergebnisse einschränkt. Trotz beträchtlicher Gehalte liegen die Aktivitäten des Al_2O_3 niedrig. Sie könnten weiter verringert werden, indem der MgO-Anteil durch CaO substituiert und der SiO_2 -Gehalt der Schlacke verringert, ihre Basizität also erhöht wird. Die Titanoxide weisen Aktivitätskoeffizienten größer Eins auf, wobei derjenige des dreiwertigen, basischeren Titans wesentlich höher liegt als derjenige des vierwertigen, saureren Titans. In **Tab. 4.4** sind gemessene TiO_x -Aktivi-

Tabelle 4.3 Aktivitätskoeffizienten der Titanoxide in CaO-Al₂O₃-MgO-TiO_x-SiO₂-Schlacken bei 1873 K [136]; Gehaltsangaben in Gew.-%

CaO	Al ₂ O ₃	MgO	SiO ₂	TiO ₂	TiO _{1,5}	f _{TiO₂}	f _{TiO_{1,5}}	a _{Al₂O₃} (geschätzt)
45	28	16	3	5,3	0,8	1,9	54	0,024
43	31	13	4	6,4	1,1	3,3	88	0,030
38	30	14	10	7,0	0,8	6,9	132	0,310
34	33	15	8	7,5	1,1	2,7	63	0,025
37	31	14	9	6,3	1,3	5,4	96	0,030

Tabelle 4.4 Mischphasenthermodynamik von CaO-Al₂O₃-(Cr₂O₃)-TiO_x- sowie CaO-TiO_x-Schlacken bei 1873 K; Gehaltsangaben in Gew.-%

CaO	Al ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	TiO ₂	TiO _{1,5}	\bar{f}_{TiO_2}	$\bar{f}_{\text{TiO}_{1,5}}$	$\bar{a}_{\text{Al}_2\text{O}_3}$	Literatur
31-34	56-59	-	5-9	2-4	2,4	25	0,64	[126]
31-35	56-59	-	9-10		2,3	14,4	0,64	[125]
30-34	56-59	0,1-3	6-9	1-4	2,8	32	0,59	[128]
12-24	28-34	-	24-40	13-32	2,3	7,7	0,33	[126]
13-15	24-31	-	55-63		0,1 *	0,6 *	0,04 *	[125]
11-13	28-35	0,7-12	23-34	14-35	2,6	12	0,42	[128]
24-30	-	-	49-60	9-22	0,32	4,6	-	[126]
26-28	-	-	72-73		0,21	4,7	-	[125]

* vermutlich inkorrekt, da zu übrigen Daten inkonsistent und $\bar{a}_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ unrealistisch

tätskoeffizienten und Al₂O₃-Aktivitäten in CaO-Al₂O₃-(Cr₂O₃)-TiO_x- sowie CaO-TiO_x-Schlacken bei 1873 K zusammengestellt. Das dreiwertige Titan besitzt stets einen deutlich höheren Aktivitätskoeffizienten als das vierwertige, saurere Titan. Bei Erhöhung des CaO-Gehaltes nimmt $f_{\text{TiO}_{1,5}}$ in den CaO-Al₂O₃-(Cr₂O₃)-TiO_x-Schlacken merklich zu, während f_{TiO_2} näherungsweise konstant bleibt. Auch dies lässt auf ein basischeres Verhalten des dreiwertigen gegenüber dem vierwertigen Titan schließen. Im Vergleich zu den binären CaO-TiO_x-Schlacken sind die Aktivitätskoeffizienten beider Titanoxide in den Al₂O₃-haltigen Schlacken erhöht, was durch eine im Vergleich zu den Titanoxiden niedrigere Basizität des Al₂O₃ zu erklären ist. Gegenüber titanfreien CaO-Al₂O₃-Schlacken liegt die Al₂O₃-Aktivität in den TiO_x-haltigen Schlacken höher, da sich die Basizität der Mischphase durch Zugabe der im Vergleich zum CaO saureren Titanoxide verringert. Insgesamt wird die Reihenfolge der Basizitäten nach Gleichung (4.12) durchweg bestätigt.

Für Al₂O₃-CaO-TiO_x-Schlacken der aluminothermischen Reduktion ist die Mischphasenthermodynamik damit qualitativ bekannt: Um die geforderten hohen TiO_x- und niedrigen Al₂O₃-Aktivitätskoeffizienten zu erreichen, ist eine möglichst hohe Basizität, d. h. ein möglichst hoher CaO-Gehalt bis hin zur Kalksättigung anzustreben. Quantitative Aussagen zu den Aktivitätskoeffizienten und damit zur Gleichgewichtslage der Reduktion sind jedoch insbesondere für kalkreiche Schlacken auf Grundlage des gegenwärtigen Kenntnisstandes nicht möglich.

Ein hoher CaO-Gehalt der Schlacke hat den Nachteil einer großen Schlackenmenge. Diese führt infolge des Verdünnungseffektes zu einer geringeren Titan-Ausbeute und erfordert mehr Heizenergie. Als *Nebenbedingung* besteht daher die Forderung nach einer möglichst geringen Schlackenmenge, die einem hohen CaO-Gehalt entgegensteht.

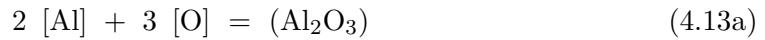
Die Wahl des *Feuerfest* hat insofern Einfluss auf die Oxidaktivitäten, als dass sich die Schlacke unter den hohen Prozesstemperaturen schnell mit dem feuerfesten Oxid⁶ sättigt.

⁶ Gemäß Abschnitt 6 kommen ausschließlich oxidische Feuerfestwerkstoffe in Betracht

Bei Verwendung eines Al_2O_3 -Tiegels befindet sich die Schlacke zwangsläufig an der Ton-erdesättigung, wodurch die Al_2O_3 -Aktivität auf Eins festgelegt ist. Eine Kalksättigung der Schlacke in einem solchen Tiegel ist aufgrund fehlender Doppelsättigung im System Al_2O_3 -CaO- TiO_x nicht möglich. Hierfür ist Feuerfest aus CaO am besten geeignet⁷.

Ti- und Al-Aktivitätskoeffizient Die Aktivitätskoeffizienten werden von der Mischphasenthermodynamik des Metalls vorgegeben, die ihrerseits von dessen chemischer Zusammensetzung sowie der Temperatur abhängt. In **Abb. 4.9** sind die Aktivitäten im System Al-Ti bei hohen Temperaturen angegeben. Wie bereits erläutert wurde, lässt sich die Temperatur nur in recht engen Grenzen variieren und entfällt somit als Einflussgröße. Die Zusammensetzung der Metallphase als Zielgröße der aluminothermischen Reduktion ist ebenfalls vorgegeben. Durch Zugabe eines artfremden Elementes kann sie dennoch variiert und dadurch Einfluss auf die Aktivitätskoeffizienten genommen werden. Ein solches Fremdelement muss die Ti-Aktivität möglichst stark erniedrigen, die Al-Aktivität möglichst stark erhöhen und in einem nachfolgenden Raffinationsschritt weitgehend und wirtschaftlich abtrennbar sein. Ein Kandidat hierfür ist Zink: Seine Mischung mit Titan weicht negativ, diejenige mit Aluminium hingegen positiv vom idealen Verhalten ab, und es kann durch Verdampfen weitgehend vom Titan abgetrennt werden. Hinzu kommt, dass eine geeignete Al-Zn-Reduktionslegierung durch Umsetzung von carbothermisch erzeugtem, kohlenstoffarmen Silicoaluminium mit rezykliertem Zink hergestellt werden kann. Nichtsdestotrotz sind die Erfolgsaussichten dieses Verfahrens gering, da die aluminothermische Reduktion unter Überdruck stattfinden muss und die Verdampfung und Rezyklierung des Zinks gleichsam arbeits- und energieaufwendig sind.

Eine weitere *Nebenbedingung* ist ein möglichst niedriger O-Gehalt im Metall. Während diese Forderung bei der aluminothermischen Gewinnung der meisten übrigen Metalle aufgrund der geringen Sauerstofflöslichkeit der Metallphase keine Rolle spielt, ist sie im Falle des Titans wegen dessen erheblicher Sauerstofflöslichkeit wesentlich. Ein niedriger O-Gehalt verringert den Aufwand bei der nachgeschalteten Desoxidation⁸ ebenso wie den Schmelzpunkt der Metallphase. Die Sauerstoffaktivität im Metall wird durch die folgenden Gleichgewichte bestimmt:



$$\frac{a_{\text{Al}_2\text{O}_3}}{a_{\text{Al}}^2 \cdot a_{\text{O}}^3} = \exp \left(-\frac{\Delta G_{(4.13a)}^0}{R \cdot T} \right) \quad (4.13b)$$



$$\frac{a_{\text{TiO}_x}}{a_{\text{Ti}} \cdot a_{\text{O}}^x} = \exp \left(-\frac{\Delta G_{(4.14a)}^0}{R \cdot T} \right) \quad (4.14b)$$

Da die Gleichgewichte (4.13a) und (4.14a) über Gleichung (4.1a) gekoppelt sind, genügt

⁷ siehe Kapitel 6

⁸ siehe Abschnitt 4.2.2

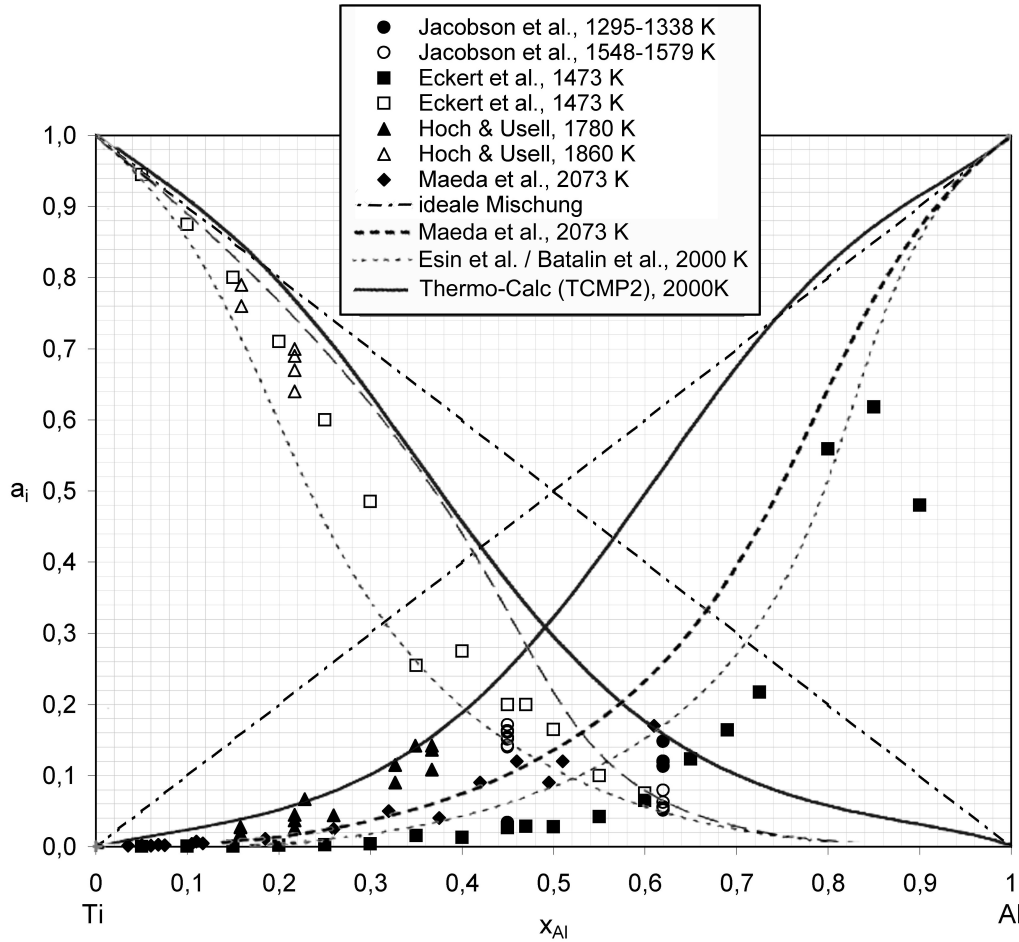


Abbildung 4.9 Aktivitäten im System Al-Ti bei hohen Temperaturen nach Daten aus [153–156]

es, Gleichgewicht (4.13a) zu diskutieren:

$$\stackrel{(4.13b)}{\Rightarrow} \stackrel{(4.1d)}{[\%O]} = \sqrt[3]{\frac{a_{Al_2O_3}}{f_{Al}^2 \cdot [\%Al]^2 \cdot f_O^3}} \cdot \left(\exp \left(-\frac{\Delta G_{(4.13a)}^0}{R \cdot T} \right) \right)^{-1/3} \quad (4.13c)$$

Ein niedriger Sauerstoffgehalt lässt sich bei gegebener Temperatur demnach unter folgenden Bedingungen erreichen:

- Eine niedrige Al_2O_3 -Aktivität
- Ein hoher Al-Gehalt, was im Widerspruch zum Hauptziel steht
- Hohe Aktivitätskoeffizienten des Aluminiums und des Sauerstoffs, die von der Zusammensetzung der Metallphase abhängen und mit steigendem Al-Gehalt zunehmen dürften⁹

Bei vorgegebenem Al-Gehalt verbleibt als Einflussgröße die Al_2O_3 -Aktivität. Wie bereits erläutert wurde, kann sie durch einen hohen CaO-Gehalt der Schlacke und den Verzicht auf Al_2O_3 -Feuerfest merklich verringert werden.

⁹ $f_{Al} = f([\%Al])$: Vgl. **Abb. 4.9** auf Seite 53

$f_O = f([\%Al])$: Weil die Sauerstofflöslichkeit in Aluminium geringer ist als in Titan und das Sauerstoffpotential des Gleichgewichtes Metall-Metalloxid somit bereits bei niedrigeren O-Gehalten erreicht wird

Insgesamt ergibt sich folgendes Bild: Die aluminothermische Direktreduktion erfolgt zwischen einer Ti-Al-O-Metallschmelze und einer Al_2O_3 -CaO-TiO_x-Schlackenschmelze in oxidischem Feuerfest bei optimalerweise 1700 bis 1800 °C. Das *Hauptziel* liegt in der Verschiebung des Gleichgewichtes zu hohen Ti- und niedrigen Al-Gehalten. Möglich ist dies im Anbetracht einer vorgegebenen Temperatur und Metallzusammensetzung allein durch Beeinflussung der Oxid-Aktivitäten in der Schlacke, und zwar durch eine niedrige Titan-Ausbeute, einen hohen CaO-Gehalt und die Abkehr von Al_2O_3 -Feuerfest. Neben dem Hauptziel bestehen drei *Nebenbedingungen*: Eine hohe Titan-Ausbeute, eine geringe Schlackenmenge und ein niedriger O-Gehalt im Metall. Diese Forderungen stehen untereinander und mit dem Hauptziel teilweise im Widerspruch.

4.1.1.3 Modellierung des Al-O-Ti-Systems

Um den Einfluss von Temperatur und Al_2O_3 -Aktivität sowie die Abweichung der Messdaten in **Abb. 4.12** auf Seite 57 vom Gleichgewichtszustand eingehender zu untersuchen, wurde das System Al-O-Ti thermodynamisch modelliert. Grundlage war der einzige hierzu publizierte Datensatz aus [141]. Unter Korrektur der Druckfehler wurde eine Datenbank im tdb-Dateiformat gemäß **Anhang A** entwickelt. Die Berechnungen wurden mit der Software THERMO-CALC¹⁰ und zum Vergleich in PANDAT¹¹ durchgeführt. Die Berechnungsergebnisse aus [141] konnten reproduziert werden, was auf eine korrekte Übertragung des Datensatzes von der gedruckten Veröffentlichung in die Software schließen lässt. Bei niedrigen Temperaturen bis etwa 1400 °C ergaben sich plausible Ergebnisse. So zeigt **Abb. 4.10** den isothermen Schnitt bei 1100 °C zusammen mit den Messdaten der aluminothermischen Reduktion unter Tonerdesättigung¹². Obwohl zwischen der berechneten Tonerdesättigung und den Messdaten ein erheblicher Temperaturunterschied liegt, ist die Übereinstimmung dennoch gut. Folglich hängt das Reduktionsgleichgewicht nur schwach von der Temperatur ab. Berechnungen bei hohen, für die Aluminothermie relevanten Temperaturen lieferten zunächst keine brauchbaren Ergebnisse. Grund hierfür dürfte sein, dass bei der Entwicklung des Datensatzes aus [141] im interessierenden Konstitutionsbereich keine Experimentaldaten für hohe Temperaturen verwendet wurden. Verlässliche Aussagen sind daher nur für niedrige Temperaturen möglich, während Berechnungen für hohe Temperaturen nur durch Extrapolation zu erzielen sind. Dennoch ergaben sich brauchbare Ergebnisse, wenn nur diejenigen Phasen berücksichtigt wurden, die bei der aluminothermischen Reduktion unter Tonerdesättigung von Relevanz sind, nämlich die Ti-Al-O-Schmelze und reines Al_2O_3 . **Abb. 4.11** zeigt die mäßige Übereinstimmung mit Messdaten sowie den Einfluss der Temperatur und der Al_2O_3 -Aktivität. Damit ist zumindest eine qualitative Beschreibung des Gleichgewichtes gegeben.

4.1.2 Verfahrenstechnik

4.1.2.1 Varianten der Prozessführung

Die Prozessführung der aluminothermischen Direktreduktion ist dann optimal, wenn für die im vorigen Abschnitt erläuterten, teilweise gegensätzlichen Haupt- und Nebenziele der bestmögliche Kompromiss unter einem minimalen Aufwand an Energie, Einsatzstoffen, Anlagentechnik und Arbeit gefunden ist.

Zunächst sind die Möglichkeiten einer einstufigen Prozessführung zu erörtern. Eine solche zeichnet sich durch einen geringen Anlagen- und Arbeitsaufwand sowie niedrige Wärme-

¹⁰ Version TCW2

¹¹ Version 7

¹² vgl. **Abb. 4.12**

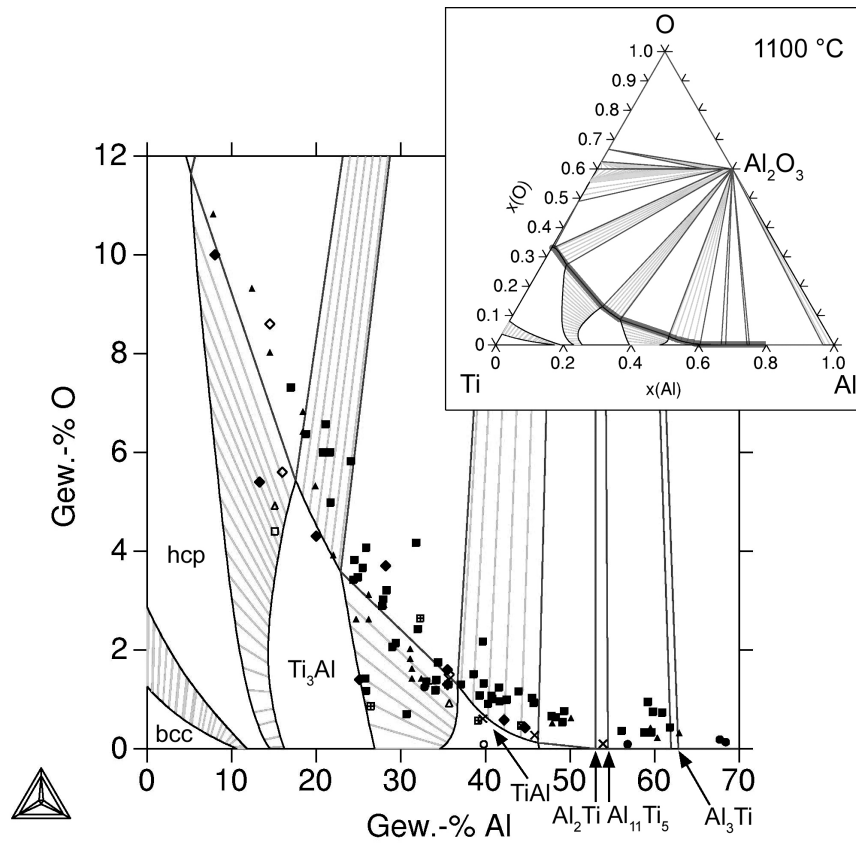
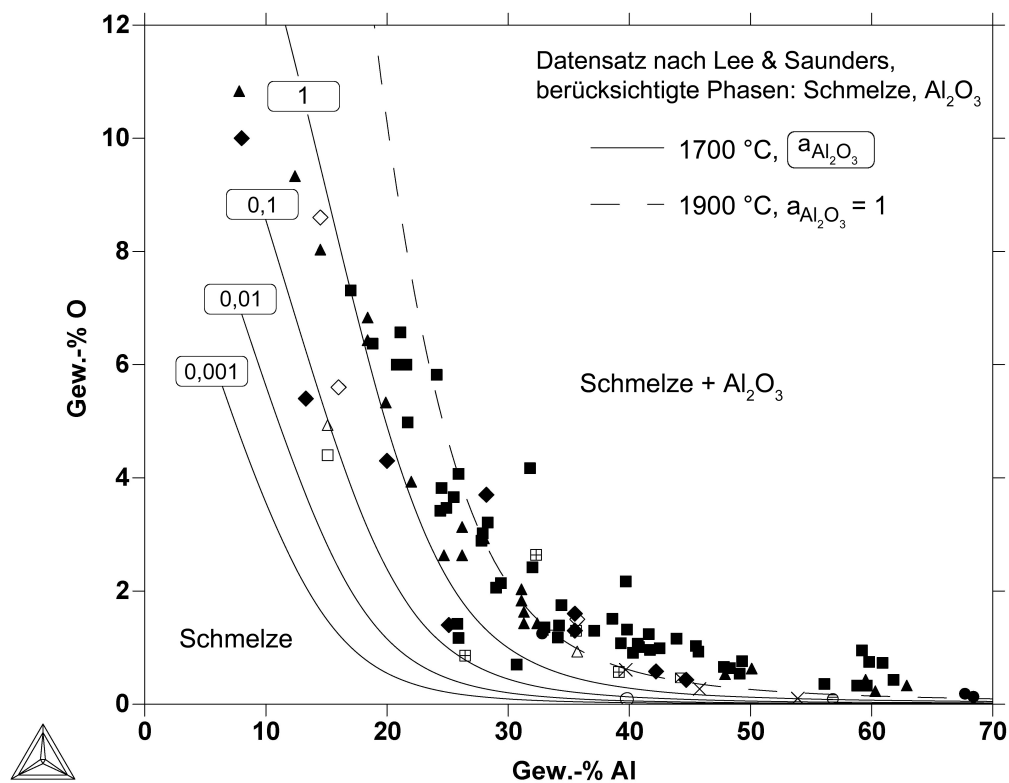


Abbildung 4.10 Berechnete Tonerdesättigung bei 1100 °C im Vergleich mit Messdaten

Abbildung 4.11 Berechnete Tonerdesättigung bei verschiedenen Al_2O_3 -Aktivitäten und Temperaturen im Vergleich mit Messdaten

verluste aus. Es sind zwei Prozessvarianten zu unterscheiden: Die Aluminothermie unter *Tonderdesättigung* einerseits und unter *Kalksättigung* andererseits.

Die Prozessführung unter *Tonderdesättigung* kann in Al_2O_3 -Feuerfest durchgeführt werden, das preiswert und technologisch unproblematisch ist. Der Kalksatz ist gering, da CaO ausschließlich als Flussmittel fungiert. Folglich ist die Menge der Al_2O_3 -reichen Schlacke gering, was neben einem geringen Heiz- und Entsorgungsaufwand eine hohe Titanausbeute sicherstellt. Von entscheidendem Nachteil ist jedoch die hohe Al_2O_3 -Aktivität, die hohe Al- und O-Gehalte im Metall zur Folge hat. Das Gleichgewicht der Aluminothermie unter Tonderdesättigung ist gut untersucht. In **Abb. 4.12** sind entsprechende Messdaten zusammengestellt. Es ist ersichtlich, dass sich akzeptable Sauerstoffgehalte, die zweifelsohne durch nachfolgende Desoxidation weiter verringert werden müssen, nur unter zugleich hohen Al-Gehalten erzielen lassen. Damit eignet sich diese Prozessvariante lediglich zur Erzeugung von Ti-Al-Vorlegierungen oder intermetallischen Titanaluminiden.

Im Vergleich dazu ermöglicht eine Prozessführung unter *Kalksättigung* aufgrund der deutlich niedrigeren Al_2O_3 -Aktivität geringere Al- und O-Gehalten im Metall. Neben seiner Funktion als Flussmittel konditioniert das CaO die Mischphasenthermodynamik der Schlacke und muss daher in wesentlich höheren Gehalten vorliegen. Die daraus resultierende hohe Schlackenmenge mit entsprechend geringer Titan-Ausbeute infolge des Verdünnungseffektes macht den Prozess unwirtschaftlich. Wegen der kalkgesättigten Schlacke und der aggressiven Metallphase mit ihren geringen Al- und O-Gehalten ist zudem die Verwendung von CaO -Feuerfest erforderlich, dessen Handhabung im Vergleich zum Al_2O_3 gemäß Abschnitt 6 problematischer ist. Die hohe Basizität und Menge der Schlacke führt zu einem vorteilhaften Raffinationseffekt für Silicium sowie potentiell problematische Verunreinigungen wie Phosphor und Schwefel. Im Schrifttum ist die Aluminothermie unter Kalksättigung vorgeschlagen [48], jedoch nicht untersucht worden.

Die unüberwindlichen Nachteile der beiden einstufigen Prozessvarianten lassen sich durch eine mehrstufige Prozessführung vermeiden. Die jeweiligen Vorteile der einzelnen Stufen mit ihren spezifischen Reaktionsbedingungen werden dabei kombiniert. Die Zahl möglicher Stufen ist aus wirtschaftlicher, energetischer und verfahrenstechnischer Sicht auf zwei beschränkt.

Als erste Prozessstufe wird die Aluminothermie unter Tonderdesättigung in Al_2O_3 -Feuerfest und mit geringer Kalkzugabe durchgeführt. Die dabei anfallende Schlacke, die weitgehend ausreduziert und Al_2O_3 -reich ist, wird verworfen, während die erzeugte Ti-Al-O-Metallschmelze in einen CaO -Tiegel abgestochen wird. Dort wird die aluminothermische Reduktion in der zweiten Prozessstufe durch Aufgabe eines CaO-TiO_x -Gemisches unter Kalksättigung vervollständigt. Die anfallende, CaO -reiche Schlacke kann im Gegenstrom zur Metallphase in die erste Prozessstufe überführt werden und dort den Kalk ersetzen. Dadurch geht der enthaltene, in der zweiten Stufe nicht umgesetzte TiO_x -Anteil nicht verloren, so dass die Titanausbeute des Gesamtverfahrens steigt. Darüberhinaus wird thermische Energie zum Schmelzen des Kalks eingespart. Die im zweiten Prozessschritt erzeugte Metallschmelze mit nun geringeren Al- und O-Gehalten geht in die nachgeschaltete Raffination¹³. Ein Schema dieser Prozessführung ist in **Abb. 4.13** gezeigt. Die Reduktion unter Kalksättigung wird durch die vorgeschaltete Umsetzung unter Tonderdesättigung quasi entlastet. Dadurch können ihre thermodynamischen Vorteile genutzt werden, ohne dass unzulässig große Schlackenmengen anfallen. Einsatzstoffe für die erste Stufe sind Titanoxid (in Form von Weißpigment, natürlichem Rutil oder vorzugsweise der in Kapitel 3 beschriebenen, modifizierten Titanschlacke), Hüttenaluminium¹⁴ sowie Kalk (als Branntkalk oder kalkreiche Schlacke aus der zweiten Stufe). Die in der zweiten Stufe eingesetzte

¹³ siehe nachfolgende Abschnitte

¹⁴ Etwaige Vorlegierungen wie Al-Ti oder Ca-Al lassen sich nicht oder nur unter unzulässig hohen Kosten erzeugen

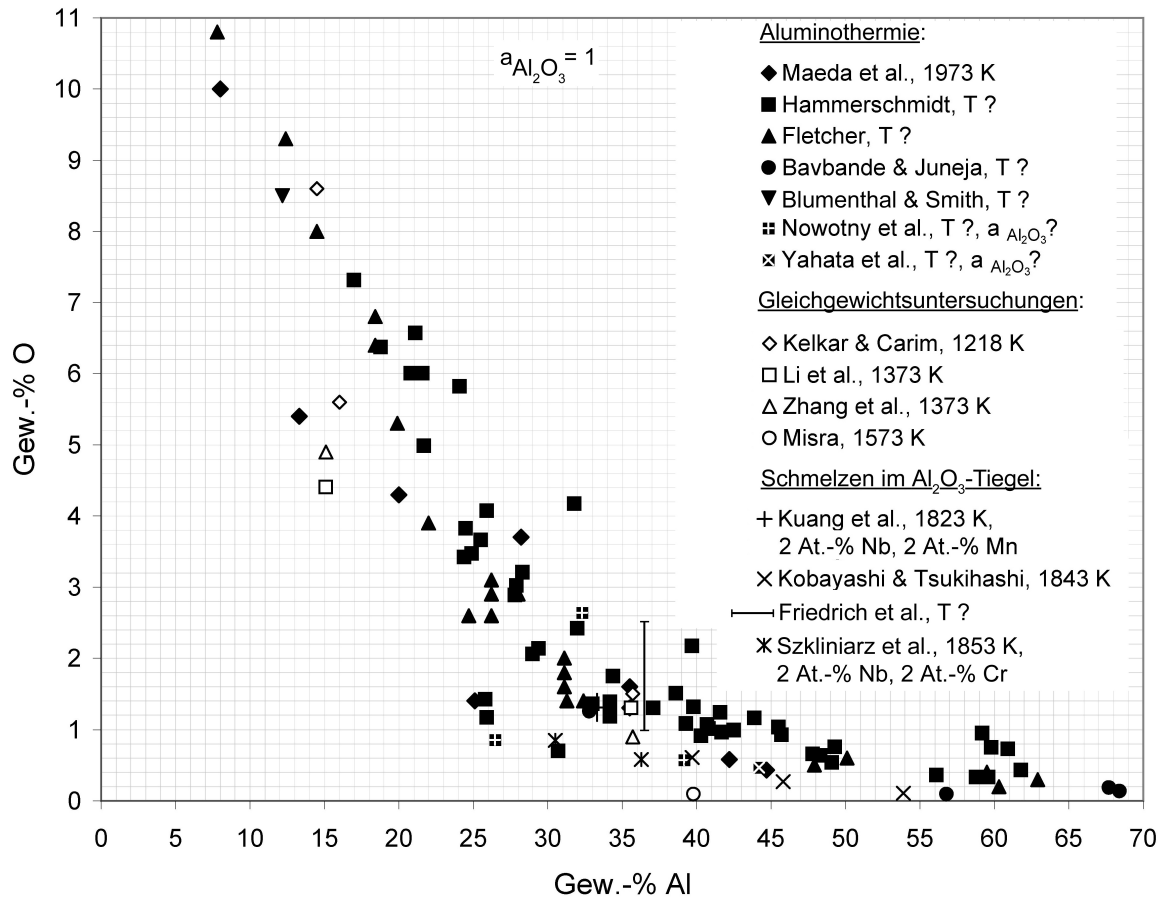


Abbildung 4.12 Zusammensetzung der Ti-Al-O-Metallphase bei Al_2O_3 -Sättigung [48, 124, 140, 157–167]

CaO-TiO_x -Mischung kann aus Kalk und Weißpigment bzw. natürlichem Rutil oder durch Anreicherung von modifizierter Titanschlacke mit Kalk aufgebaut werden. Die Rezyklierung der Schlacke aus der zweiten in die erste Stufe hat den Nachteil, dass unter den hochbasischen Bedingungen der zweiten Stufe gebundene Verunreinigungen in der ersten Stufe wieder ins Metall abgegeben werden und lediglich über die saurere Schlacke der ersten Stufe oder eben über das Metall aus dem Gesamtsystem entfernt werden können.

4.1.2.2 Verschiedenes

Beheizung Die Reduktion von Titanoxiden mit Aluminium ist zwar exotherm¹⁵, liefert bei Verwendung kalter Einsatzstoffe jedoch nicht ausreichend Wärme für einen selbstgängigen, d. h. autothermen Prozessablauf [124, 139, 140]. Zur Deckung des Wärmebedarfs kommen folgende Maßnahmen in Betracht:

- *Verwendung vorgeschmolzener Einsatzstoffe:* Das Aluminium kann in einem separaten Induktionsofen geschmolzen und überhitzt werden, was wirtschaftlicher sein dürfte als das Einschmelzen von Titanoxid und Kalk im Elektroofen mit Lichtbogen- oder Widerstandsbeheizung. Beim Einsatz von modifizierter Titanschlacke kann diese nach einer etwaigen Zusatzbehandlung¹⁶ im flüssigen Zustand mit festem oder flüssigem Aluminium versetzt werden. Dieses „Arbeiten in einer Hitze“ ermöglicht

¹⁵ $\text{TiO}_2 + \frac{4}{3}\text{Al} = \text{Ti} + \frac{2}{3}\text{Al}_2\text{O}_3$, $\Delta H_{\text{R}}^0(1900 \text{ K}) = -186 \frac{\text{kJ}}{\text{mol-FU}}$ [65]

¹⁶ siehe Kapitel 3

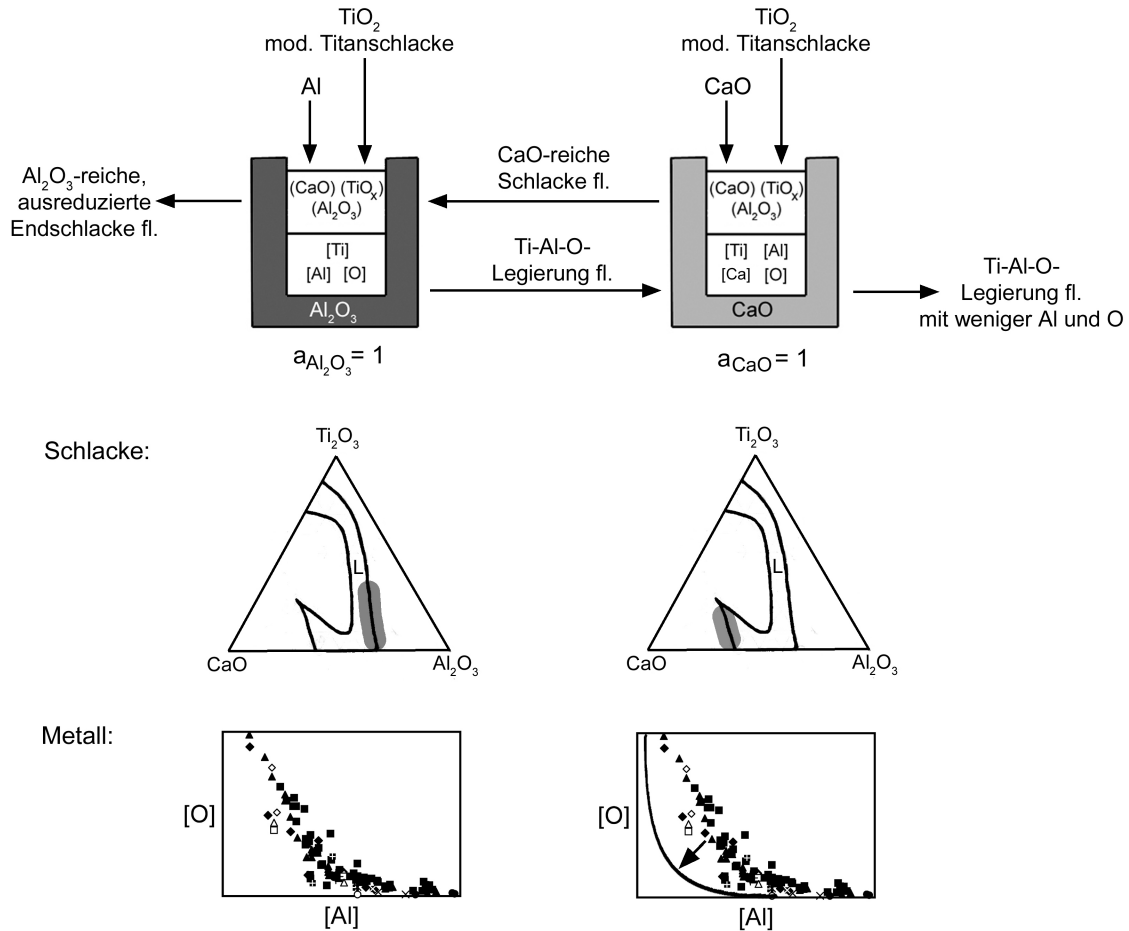


Abbildung 4.13 Prinzipschema der zweistufigen Prozessführung

eine wesentliche Energieeinsparung. Die Verwendung flüssiger Reaktionspartner gewährleistet eine gute Kontrollierbarkeit und Homogenität der aluminothermischen Umsetzung. [10, 48, 168, 169]

- *Elektrische Beheizung:* Der wesentliche Vorteil dieser Maßnahme liegt in der Freiheit, die Temperatur und vor allem die Dauer der aluminothermischen Reaktion vorgeben zu können. Dies ermöglicht eine höhere Flexibilität sowie eine vollständigere Umsetzung und gründlichere Phasentrennung. Elektrowärme kann wirtschaftlich über Graphitelektroden oder Plasmabrenner eingebracht werden. Bei Verwendung von Graphitelektroden muss allerdings deren Kontakt mit der Metallschmelze tunlichst vermieden werden, um eine Kohlenstoffaufnahme letzterer zu vermeiden. Zudem dürfte es auch im Kontakt mit der Schlacke infolge der hohen Temperaturen und reduzierenden Bedingungen zu unzulässiger Carbidbildung kommen. Im Zweifelsfall sind daher Plasmabrenner einzusetzen. [170]
- *Chemische Beheizung:* Hierbei wird die erforderliche Wärme nach einer Initialzündung durch stark exotherme Nebenreaktionen von Zusatzstoffen¹⁷ erzeugt. Der wesentliche Vorteil dieser technisch ausgereiften Maßnahme liegt darin, dass eine einfache Verfahrenstechnik verwendet und auf zusätzliche Öfen verzichtet werden kann. Dem gegenüber stehen deutlich höhere Kosten einerseits für die Zusatzstoffe und andererseits für den erhöhten Verbrauch an Reduktionsmetall. Zudem müssen sämtliche Einsatzstoffe in feinkörniger Form vorliegen, so dass teurer Al-Grieß verwendet

¹⁷ bewirken Oxidation des Reduktionsmetalls; z. B. Kaliumperchlorat KClO_4

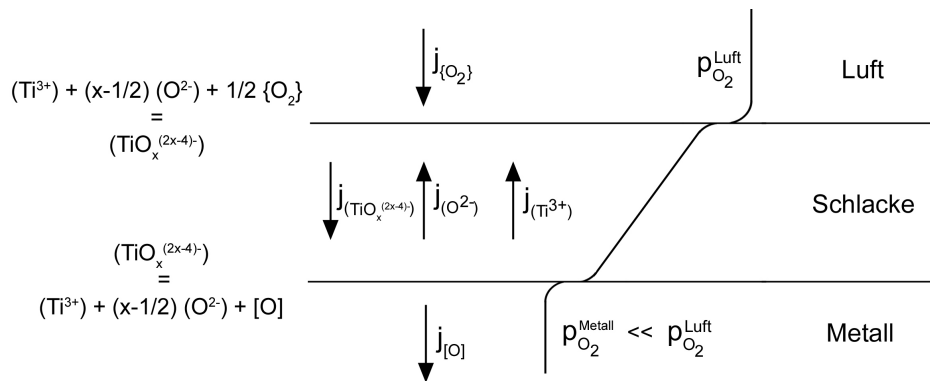


Abbildung 4.14 Prinzipschema des Sauerstofftransports durch eine titanreiche, basische Schlacke

werdet muss, wodurch sich die Kosten für das Reduktionsmetall zusätzlich erhöhen. Desweiteren lässt sich der Reaktionsablauf nur eingeschränkt steuern. [124, 139, 140]

Für große Chargen im Tonnenmaßstab am besten geeignet ist die Methode der vorge-schmolzenen Einsatzstoffe, die insbesondere bei Verwendung flüssiger Titanschlacke „in einer Hitze“ deutliche Vorteile gegenüber den anderen Maßnahmen besitzt.

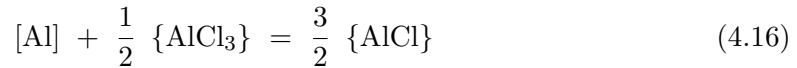
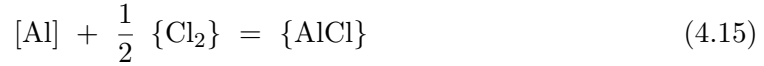
Phasentrennung Der Dichteunterschied zwischen Metall- und Schlackenschmelze ist insbesondere bei hohen Al- und O-Gehalten des Metall gering, so dass die Trennung beider Phasen langsam vonstatten geht. Dies stellt einerseits eine große Phasengrenzfläche und damit eine schnelle Kinetik der Metall-Schlacke-Reaktion sicher. Andererseits nimmt die am Prozessende erforderliche Phasentrennung viel Zeit in Anspruch und ist u. U. nicht hinreichend vollständig [34], was jedoch zumindest im Labor- und Technikumsmaßstab anscheinend nicht der Fall ist [48, 124, 140].

Atmosphärenschutz Die hohe Sauerstoff- und Stickstoffaffinität von Aluminium und insbesondere Titan erfordert eine Abschirmung der Metallschmelze gegenüber der Luft. Bei Verwendung titanreicher Schlacken reicht eine geschlossene Schlackendecke hierfür nicht aus: Die unterschiedlichen Sauerstoffpotentiale an den Phasengrenzen Gas-Schlacke und Schlacke-Metall führen zu einer unterschiedlichen Lage des Redoxgleichgewichtes des Titans, wodurch es zu einem Nettostrom von Sauerstoff aus dem Gas in das Metall kommt. Dieses Prinzip ist in **Abb. 4.14** dargestellt. Dabei ist angenommen, dass die vorliegende Schlacke basisch ist und das vierwertige Titan folglich gemäß Abschnitt 4.1.1.1 als Säure Anionenkomplexe bildet, und dass der Anteil des zweiwertiges Titans vernachlässigt werden kann. Unter stark reduzierenden Bedingungen ist an der Phasengrenzfläche Gas-Schlacke die Bildung von Titanitrid TiN wahrscheinlich, das in der Schlacke suspendiert wird und den Stickstoff an der Phasengrenze Schlacke-Metall ins Metall abgibt. Die hohe Stickstoffkapazität basischer, titanoxidhaltiger Schlacken hat zu Vorschlägen geführt, diese als Entstickungsmittel für Stahlschmelzen zu verwenden [126–129, 133, 136, 152, 171]. Ein Vergleich der aluminothermische Reduktion von Titanoxid an Luft, im Argonschleier und in geschlossener Argonatmosphäre zeigt, dass die beiden letztgenannten Maßnahmen zu deutlich niedrigeren Stickstoffgehalten im Metall führen [140]. Die Aluminothermie ist somit ebenso wie alle nachfolgenden Verfahrensstufen unter Schutzgasatmosphäre durchzuführen, was durch Einkesseln oder Deckeln der Pfanne großtechnisch unter akzeptablem Aufwand möglich sein dürfte.

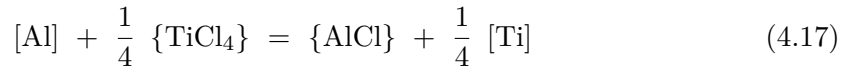
4.2 Raffination

4.2.1 Entaluminierung durch Subchloriddestillation

Die Chloraffinität des Aluminiums ist unter Standardbedingungen gemäß der Stabilitätsdiagramme in **Abb. 4.15** und **4.16** größer als diejenige des Titans. Diese Tatsache kann zur Entfernung von Aluminium aus Titanbasisschmelzen durch Destillation von gasförmigem Aluminiumchlorid ausgenutzt werden. Bei hohen Temperaturen ist dabei das Aluminiumsubchlorid AlCl gegenüber dem Aluminiumtrichlorid AlCl_3 thermodynamisch begünstigt. Das Chlor kann in Form von Chlorgas oder rezykliertem AlCl_3 eingebracht werden:



Titantetrachlorid TiCl_4 stellt ebenfalls einen geeigneten Chlorträger dar:



Die Verwendung von TiCl_4 , das als Grundstoff zur Herstellung von Weißpigmenten preiswert und in großen Mengen verfügbar ist, bietet zwei Vorteile: Erstens wird bei Umsetzung des Titan- zum Aluminiumchlorid gemäß Gleichung (4.17) Titan frei und somit aluminothermische Reduktionsarbeit geleistet. Zweitens weist das Abgas unter Gleichgewichtsbedingungen gemäß nachfolgender Berechnungen insbesondere bei niedrigen Al-Gehalten beträchtliche Anteile an Titanchloriden auf, die bei Verwendung von TiCl_4 als Anströmgas von diesem gedeckt werden und damit keine Titanverluste der Schmelze verursachen.

Zur thermodynamischen Beschreibung des Prozesses kann die Gasphase als ideal betrachtet werden. Hingegen verhält sich die Metallschmelze stark nicht-ideal. Die Lösungsphasenthermodynamik binärer Ti-Al-Schmelzen ist für den interessierenden Temperaturbereich jedoch recht gut bekannt, wie aus **Abb. 4.9** auf Seite 53 ersichtlich ist. Die zu raffinierende Ti-Al-O-Schmelze enthält zwar vor der Desoxidation noch größere Gehalte an Sauerstoff, doch dürfte dieser die Aktivität des sauerstoffaffineren Titans stärker erniedrigen als die Al-Aktivität und demzufolge die Aluminium- gegenüber den Titanchloriden begünstigen, die Selektivität der Chlorierung also erhöhen. Weitere Fremdelemente, die in wesentlich geringeren Gehalten in der Schmelze vorliegen als das Titan und das Aluminium, werden in erster Näherung vernachlässigt.

Mit abnehmendem Al-Gehalt der Schmelze sinkt die Al- und steigt die Ti-Aktivität. Die Titanchloride werden dadurch gegenüber den Aluminiumchloriden zunehmend thermodynamisch begünstigt; entsprechend verschlechtert sich die Selektivität. Zur ihrer Verbesserung kann der Gesamtdruck in technisch sinnvollem Maße erniedrigt werden, um dem Prinzip des kleinsten Zwanges folgend solche Reaktionen zu begünstigen, bei denen im Vergleich zu den Konkurrenzreaktionen je Mol Chlor sich mehr Mole des jeweiligen Chlors bilden.

Durch händische Berechnung gemäß **Anhang B** wurde die Gaszusammensetzung im Gleichgewicht mit verschiedenen Ti-Al-Schmelzen ermittelt. Als repräsentative Temperatur wurde 2100 K angenommen, da der Sauerstoffgehalt der Ti-Al-O-Legierung den Schmelzpunkt erhöhen dürfte. Die Temperaturabhängigkeit des Gleichgewichtes ist jedoch im relevanten Bereich von 2000 bis 2200 K nicht wesentlich. Berechnungsergebnisse für drei verschiedene Drücke sind in **Abb. 4.17** bis **4.19** dargestellt. Majoritätsspezies

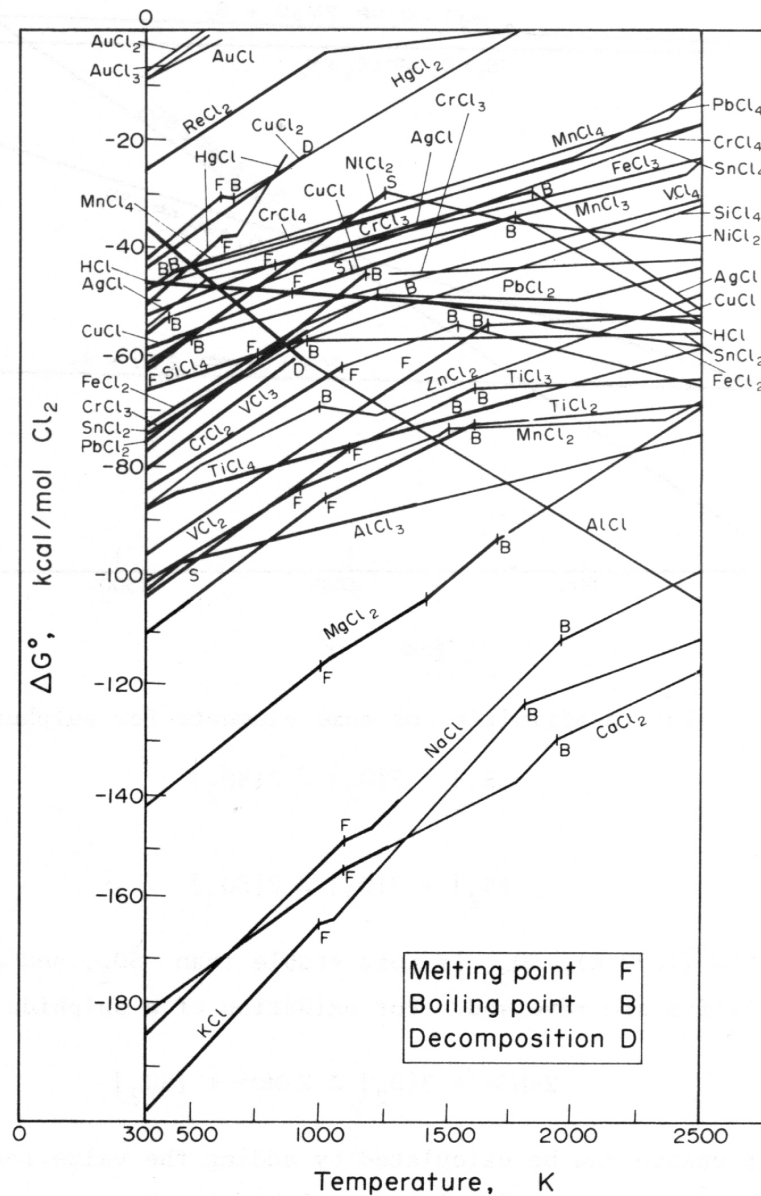


Abbildung 4.15 Stabilitätsdiagramm für Chloride [172]

im Gasgemisch sind demnach AlCl , TiCl_2 und TiCl_3 . Mit abnehmendem Al-Gehalt der Schmelze verringert sich der AlCl -Anteil und somit die Selektivität. Akzeptable Endgehalte an Aluminium liegen im Bereich bis 6 % ($x_{\text{Al}} \leq 0,1$). Unter Normaldruck lassen sich diese Gehalte nur mit schlechter Selektivität, d. h. hohen Anteilen an Titanchloriden im Gas erreichen. Dies könnte dennoch tolerabel sein, falls die Subchloriddestillation lediglich zum Abbau geringer Aluminiummengen in Form einer Feinentaluminierung verwendet wird. Durch Erniedrigung des Gesamtdruckes auf 0,1 und insbesondere 0,01 bar lässt sich die Selektivität ausreichend verbessern.

Zum Vergleich wurden weitere Berechnungen mit der Software THERMO-CALC¹⁸ durchgeführt. Entsprechende Berechnungsergebnisse für 2100 K und 1 bzw. 0,1 bar sind in **Abb. 4.20** und **4.21** dargestellt. Als Majoritätsspezies werden ebenfalls das Monochlorid des Aluminiums sowie das Di- und Trichlorid des Titans ausgewiesen. Im Vergleich zur händischen Berechnung liegt der AlCl -Anteil stets deutlich höher. Der Grund hierfür liegt im

¹⁸ Version TCW4, Datenbank TCMP2

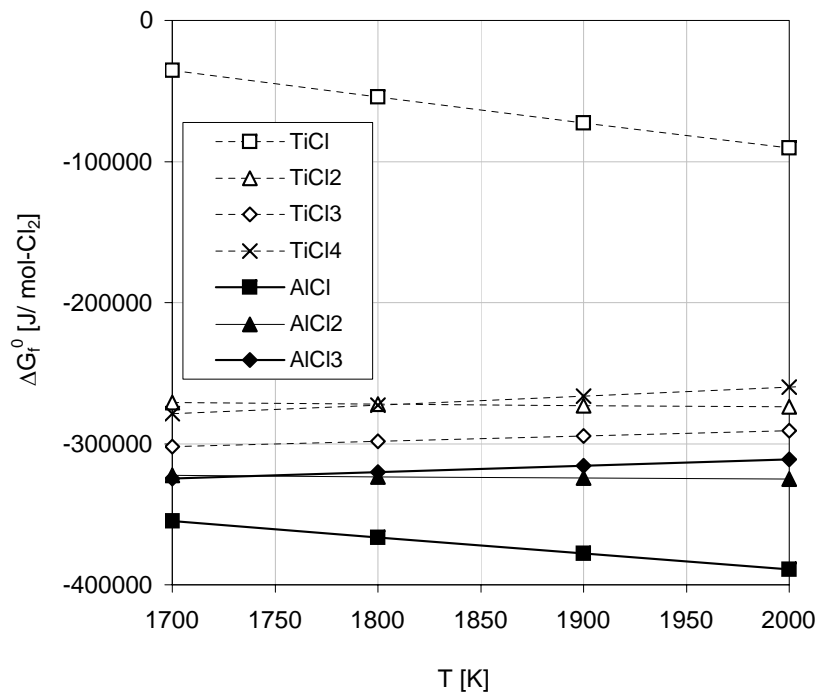


Abbildung 4.16 Stabilitätsdiagramm für Titan- und Aluminiumchloride bei hohen Temperaturen nach Daten aus [65]

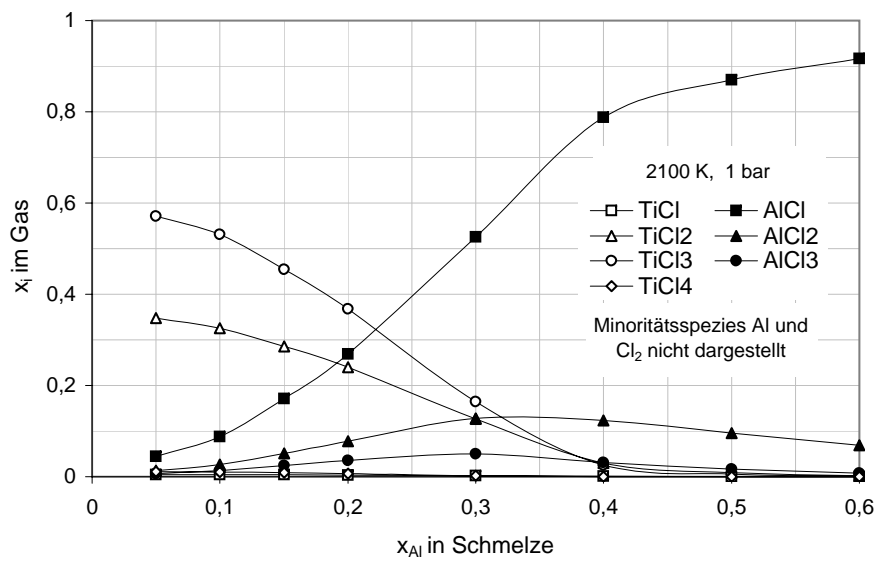


Abbildung 4.17 Gaszusammensetzung in Abhängigkeit vom Al-Gehalt der Ti-Al-Schmelze bei 2100 K und 1 bar gemäß händischer Berechnung

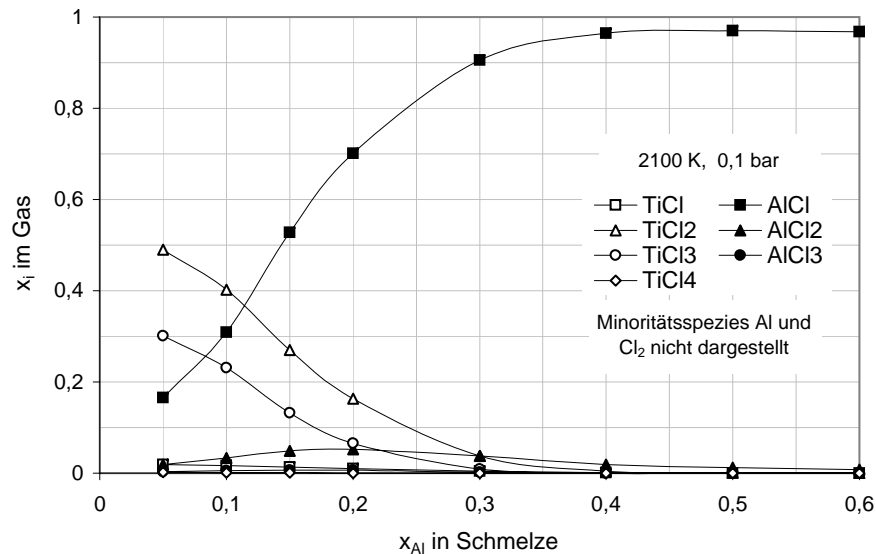


Abbildung 4.18 Gaszusammensetzung in Abhängigkeit vom Al-Gehalt der Ti-Al-Schmelze bei 2100 K und 0,1 bar gemäß händischer Berechnung

unterschiedlichen Datensatz zur Mischphasenthermodynamik der Metallschmelze: Die in THERMO-CALC verwendete Datenbank geht von einem weniger stark negativen Mischungsverhalten, d. h. höheren Aktivitäten in Ti-Al-Schmelzen aus¹⁹. Im Gegensatz dazu basieren die händischen Berechnungen direkt auf Experimentaldaten, die dem relevanten Temperatur- und Konstitutionsbereich entstammen. Sie sind daher vertrauenswürdiger.

Den hohen Prozesstemperaturen zum Trotz könnte sich das thermodynamische Gleichgewichtes nicht einstellen, beispielsweise infolge der kurzen Verweildauer einer aufsteigenden Gasblase in der Schmelze oder der Anwesenheit großer Mengen an Sauerstoff, welcher als grenzflächenaktives Element u. a. die Entstickungskinetik von Stahlschmelzen empfindlich beeinflusst. Die zuvor berechneten Gaszusammensetzungen treffen in diesem Fall nicht zu.

Aufgrund des chlorhaltigen Abgases muss der Prozess in jedem Fall unter Atmosphärenabschluss in einem gekapselten Reaktor betrieben werden. Eine Verringerung des Gesamtdruckes als zusätzliche Maßnahme zur Verbesserung der Selektivität ist damit gut möglich. Sinnvolle Drücke dürften bei etwa 0,1 bar liegen: Niedrigere Drücke sind aufgrund des entstehenden Abgases falls überhaupt nur mit hohen Pumpleistungen erzeugbar, und höhere Drücke verbessern die Selektivität nicht ausreichend. **Abb. 4.22** zeigt ein entsprechendes Prozessschema unter Berücksichtigung der Druckänderung im Inneren der Schmelze. Prinzipiell lässt sich der Gesamtdruck ebenso durch Verdünnen mit Inertgas absenken²⁰. Zur Erzeugung der hier erforderlichen Unterdrücke ist diese Methode allerdings nicht geeignet, da ein sehr großes Verhältnis von Inertgas zu Chloriden im Abgas erforderlich wäre.

Neben der Vergasung von Aluminium und Titan sind weitere Reaktionen zu erwarten. In der Schmelze befindliche Fremdelemente wie Mangan oder Magnesium werden zu flüssigen oder gasförmigen Chloriden umgesetzt. Daraus ergibt sich ein vorteilhafter, zusätzlicher Raffinationseffekt. Die Bildung von Calciumchlorid CaCl_2 , die das Auflösungsgleichgewicht des CaO-Feuerfest stört, könnte hingegen zu Problemen führen.

Die erforderliche Wärme zum Aufheizen des kalten Chlors, AlCl_3 oder TiCl_4 dürfte durch die Exothermie der Bildung von Aluminium- und Titanchloriden gedeckt werden.

¹⁹ vgl. **Abb. 4.9** auf Seite 53

²⁰ vgl. AOD-Verfahren bei der Stahlerzeugung

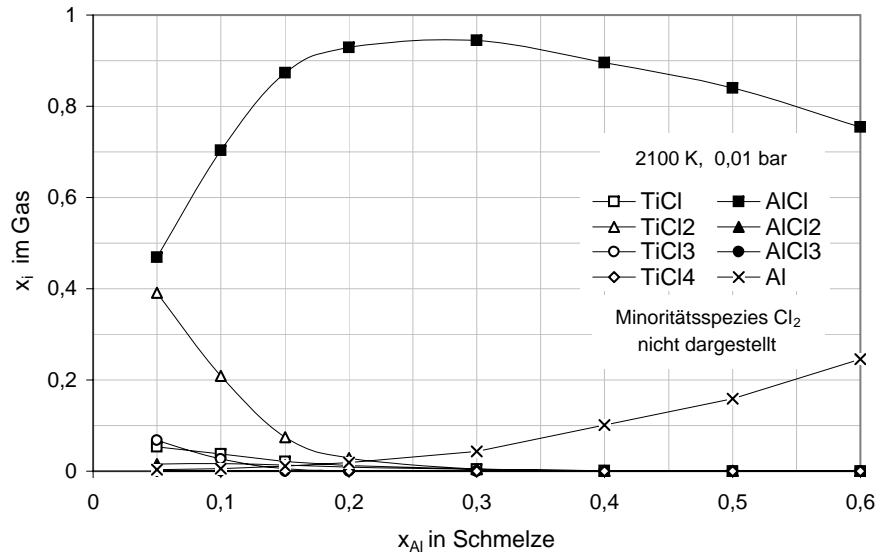


Abbildung 4.19 Gaszusammensetzung in Abhängigkeit vom Al-Gehalt der Ti-Al-Schmelze bei 2100 K und 0,01 bar gemäß händischer Berechnung

Umfassende Untersuchungen zur Entaluminierung aluminothermisch erzeugter Ti-Al-O-Vorlegierungen durch Reaktion mit $AlCl_3$ sind in [173] und [158] beschrieben. Die Vorlegierungen mit Al-Gehalten von etwa 25 bis 40 % wurden auf Korngrößen unter 1 bzw. 0,2 mm vermahlen und bei etwa 1240 bis 1460 °C im festen Zustand unter Normaldruck für 20 bis 35 min mit $AlCl_3$ in Wasserstoff als Trägergas zur Reaktion gebracht. Durch Bildung des Subchlorids $AlCl$ wurde eine selektive Vergasung des Aluminiums erwirkt, ohne dass wesentliche Titanverluste zu verzeichnen waren. Dabei muss berücksichtigt werden, dass der Wasserstoffstrom einen Verdünnungseffekt ausgeübt und damit das Gleichgewicht vorteilhaft verschoben haben könnte. Mit steigender Temperatur verringerte sich der Endgehalt an Aluminium gemäß **Abb. 4.23** auf minimal 2 bis 3 %. Die Ursache hierfür kann in der Thermodynamik (Zunahme der $AlCl$ -Stabilität) oder der Kinetik (Beschleunigung der Festkörperdiffusion des Aluminiums) liegen. Die Titanverluste nahmen mit steigender Temperatur zu, vermutlich infolge der erhöhten Ti-Aktivität durch die verringerten Al-Gehalte in der Legierung. Das gebildete, gasförmige $AlCl$ disproportionierte beim Abkühlen in Aluminium und $AlCl_3$.

In [174] ist die Raffination von metallthermisch erzeugten Titanbasisschmelzen durch Chlorgas in CaO-Feuerfest mit anschließender Vakuumdestillation und Calcium-Desoxidation patentiert. Thermodynamische Berechnungen oder Ausführungsbeispiele werden allerdings nicht angegeben.

Das Spülen von Aluminiumschmelzen mit Chlor zur Entfernung von Magnesium in Gehalten bis ca. 10 % ist Stand der Technik [175, 176]. 76-prozentiges Ferrosilicium kann zur Verringerung der Al- und Ca-Gehalte mit Chlorgas gespült werden, ohne dass wesentliche Siliciumverluste auftreten [118].

Beim Abkühlung des Abgases disproportionieren die enthaltenen Subchloride unter Bildung metallischer Phasen, u. a. durch Umkehrung der Reaktion (4.16). Die gleichgewichtsnahe Abkühlung verschiedener Gasgemische mit repräsentativen Anfangsgehalten an $AlCl$, $TiCl_2$ und $TiCl_3$ wurde mit THERMO-CALC berechnet. Demnach liegen bei Raumtemperatur stets die festen Phasen $AlCl_3$, $TiCl_2$ sowie eine Ti-Al-Legierung vor, wobei ihr Mengenverhältnis durch dasjenige der Chloride im heißen Abgas bestimmt wird. Der Gesamtdruck ändert die Temperaturen der Umwandlungen geringfügig, hat jedoch keinen Einfluss

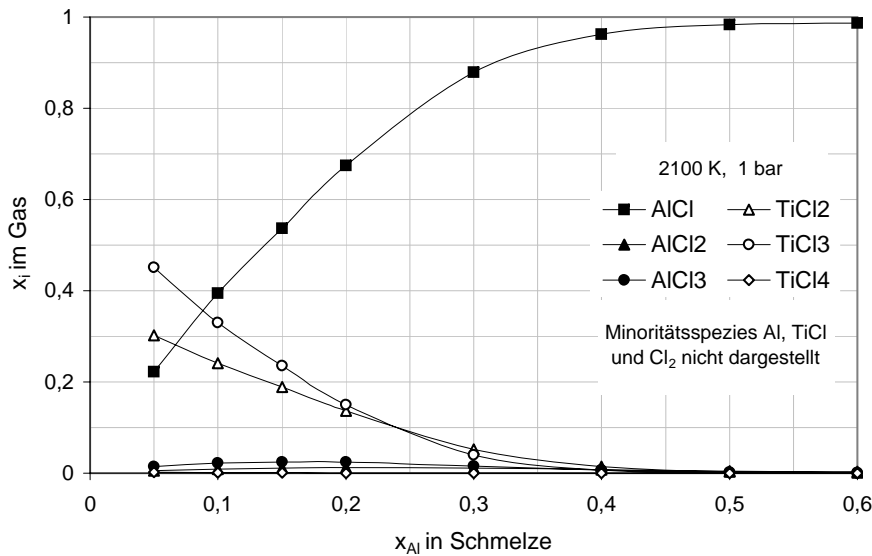


Abbildung 4.20 Gaszusammensetzung in Abhängigkeit vom Al-Gehalt der Ti-Al-Schmelze bei 2100 K und 1 bar gemäß Berechnung mit THERMO-CALC

auf die Zusammensetzung des letztlich resultierenden Kondensats. Wenn es gelänge, die Bestandteile des Kondensats durch eine geeignete Temperaturführung fraktioniert zu kondensieren, könnten verkaufs- oder rezyklierfähige Produkte erzeugt werden. Bei niedrigen Temperaturen und technischen Abkühlgeschwindigkeiten ist eine Abkehr vom thermodynamischen Gleichgewicht wahrscheinlich, so dass die Berechnung für einen entsprechenden technischen Prozess von begrenzter Gültigkeit sein dürfte.

Durch Destillation geeigneter Subchloride bei hoher Temperatur und anschließende Disproportionierung der Chloride bei niedriger Temperatur ist es möglich, reine Metalle über die Gasphase aus Legierungen zu extrahieren, obwohl ihr Dampfdruck gering ist. Intensiv untersucht wurde dieses Prinzip zur Gewinnung von Reinaluminium aus carbothermisch erzeugten Vorlegierungen²¹ durch Destillation und Disproportionierung von $AlCl$ mit Kreislaufführung des $AlCl_3$ [120, 177–182]. Ein Schema der Prozessführung bei Einsatz eines 50-prozentigen Ferroaluminiums ist in **Abb. 4.24** dargestellt. Die unzureichende Wirtschaftlichkeit (energieintensive Kreislaufführung, hoher apparativer Aufwand) und technische Schwierigkeiten (Korrosion durch Aluminiumchloride, Notwendigkeit einer exakten Temperaturführung) verhinderten die Etablierung des Verfahrens.

Die Gewinnung von reinem Titan aus carbothermisch erzeugtem Ferrotitan durch Destillation und Disproportionierung von Titansubchloriden ist im Labormaßstab gelungen, wie bereits in Abschnitt 2 angesprochen wurde.

Die Entaluminierung durch Subchloriddestillation hat den Vorteil, dass der Al-Gehalt des Metalls bei Toleranz entsprechender Titanverluste nahezu beliebig weit abgesenkt werden kann. Entscheidende Nachteile liegen in der wesentlich aufwendigeren Verfahrenstechnik zur Abdichtung des Reaktors, Einbringen des Chlorträgers und Kondensation des Abgases sowie in der Verwendung chlorhaltiger Gase, die umweltgefährdend und ausgesprochen korrosiv sind.

Die Entaluminierung durch Subchloriddestillation lässt sich dann sinnvoll einsetzen, wenn ohnehin eine Vakuumbehandlung durchgeführt wird und nach einer vorangegangenen, zweistufigen Aluminothermie nur noch geringe Mengen an Aluminium sowie ggf. weiteren Fremdelementen aus der Schmelze zu entfernen sind. Denkbar ist eine Beimischung von

²¹ Ferro-, Silico- oder Ferrosilicoaluminium

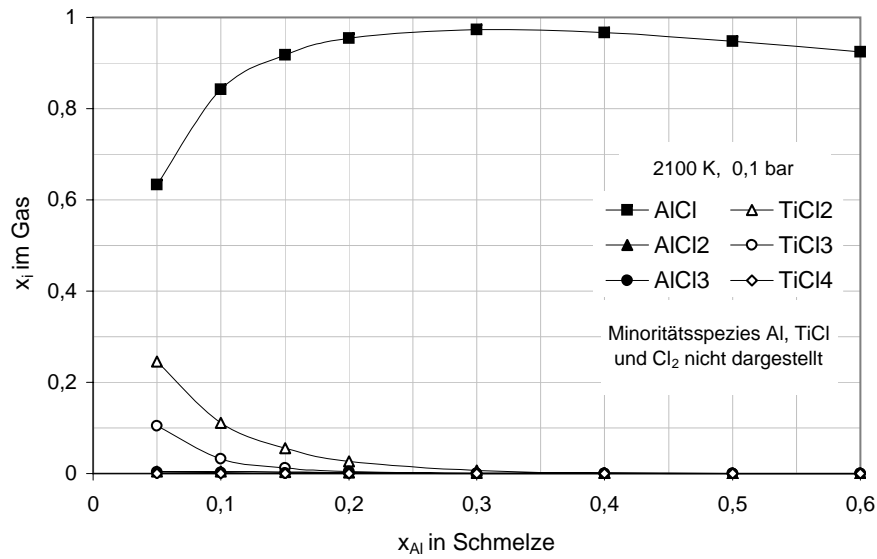


Abbildung 4.21 Gaszusammensetzung in Abhängigkeit vom Al-Gehalt der Ti-Al-Schmelze bei 2100 K und 0,1 bar gemäß Berechnung mit THERMO-CALC

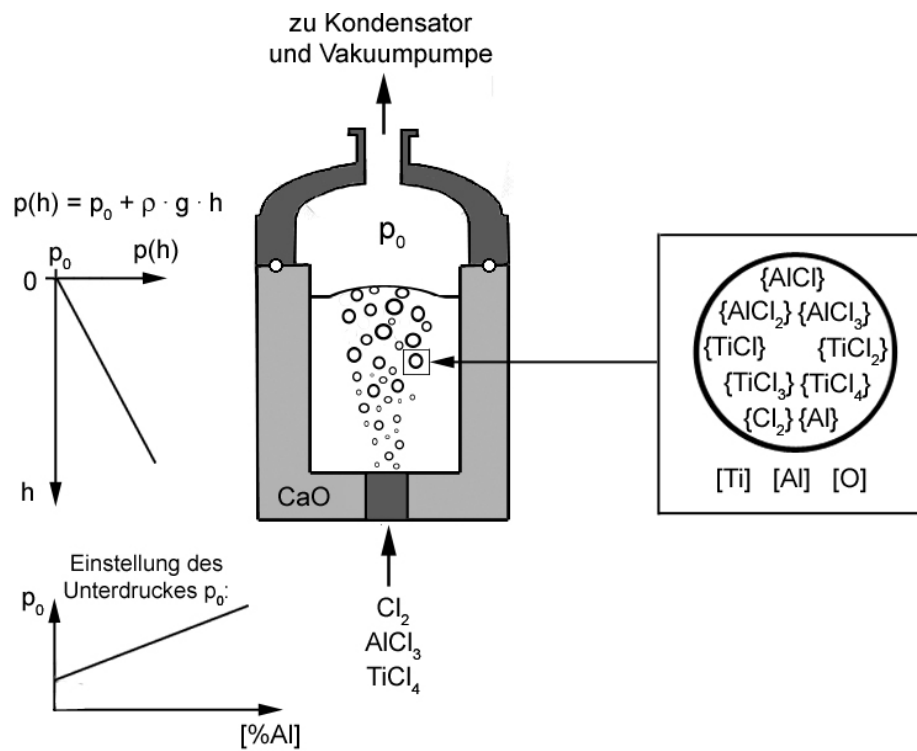


Abbildung 4.22 Schema der Entaluminierung von Ti-Al-O-Schmelzen durch Destillation von Al-Subchloriden

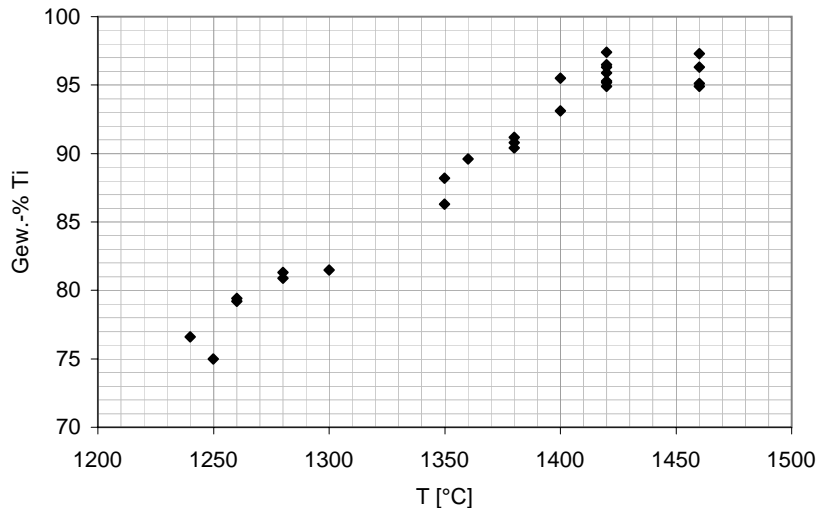


Abbildung 4.23 Ti-Gehalte in Ti-Al-O-Legierungen nach Entaluminierung durch Subchloriddestillation [158]

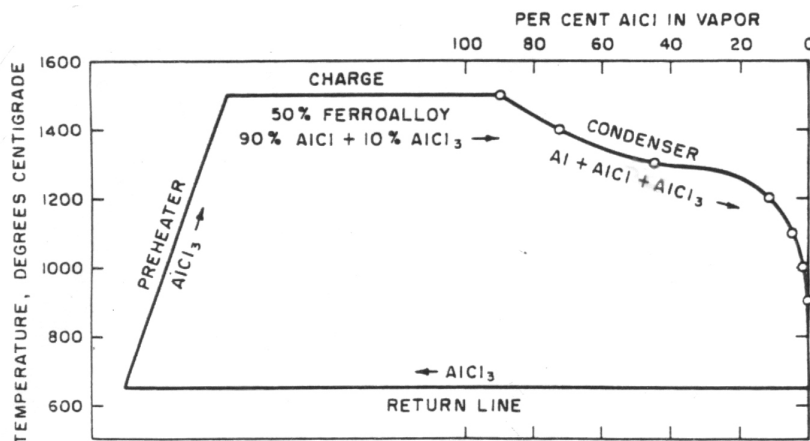


Abbildung 4.24 Prozessschema der Aluminiumgewinnung aus Ferroaluminium durch Subchloriddestillation [120]

Chlor oder TiCl_4 zum Argon beim Inertgasspülen unter Vakuum.

4.2.2 Desoxidation

Die in der Aluminothermie erzeugte und ggf. durch Subchloriddestillation entaluminierete Schmelze muss zusätzlich desoxidiert werden. Dies wird durch die hohe Sauerstoffaffinität und -löslichkeit des Titans erschwert. Andererseits führt – wie bereits erwähnt wurde – die hohe Sauerstofflöslichkeit des Titans dazu, dass selbst bei hohen Sauerstoffgehalten eine unerwünschte Bildung fester, flüssiger oder gasförmiger Oxide ausbleibt, so dass die zulässigen Sauerstoffgehalte in Titanwerkstoffen mit einigen Hundert bis Tausend ppmw deutlich höher liegen als in anderen Metallen wie beispielsweise Eisen.

Die desoxidierende Wirkung des *Aluminiums* durch das $\text{Al}-\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gleichgewicht wird bereits in der zweiten Stufe der Aluminothermie ausgeschöpft. Eine Alternative ist die Desoxidation über die gasförmigen Suboxide AlO und insbesondere Al_2O , die sich jedoch nur unter hohen Temperaturen und niedrigen Drücken bilden. Sie sind daher ausschließlich bei Anwendung des Elektronenstrahlofens von Relevanz. In [159] wurden aluminothermisch erzeugte Ti-Al-O-Legierungen im Elektronenstrahlofen bei etwa 10^{-8} bar durch Verdamp-

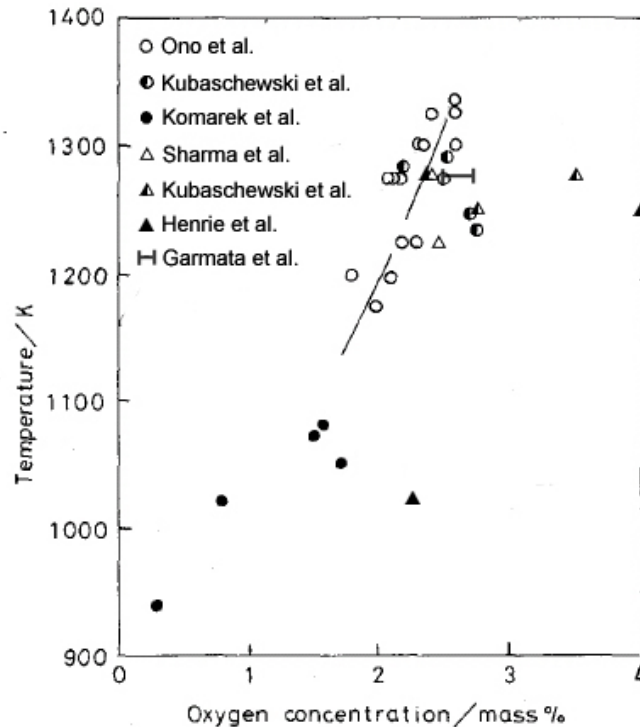


Abbildung 4.25 Desoxidationsgleichgewicht Mg-MgO in Reintitan bei niedrigen Temperaturen (frei nach [185], erweitert nach Daten aus [52, 53, 186, 187])

fung von Aluminiumsuboxiden auf Sauerstoffgehalte von wenigen Hundert ppmw desoxidiert. In [183] wurde der Sauerstoffgehalt von TiAl-Legierungen im Elektronenstrahl-ofen bei 10^{-5} bis 10^{-9} bar von anfänglichen unter 500 ppmw auf unter 100 ppmw gesenkt. Ebenso wurde in [184] der Sauerstoffgehalt von TiAl durch Umschmelzen im Elektronenstrahl-ofen von 0,18 % auf 0,02-0,03 % verringert. Der Einsatz des Elektronenstrahl-ofens kommt für die alternative Gewinnung kostengünstiger Titanwerkstoffe aufgrund zu hoher Anlagen- und Betriebskosten jedoch nicht in Betracht. Von Nachteil ist zudem der hohe Verbrauch an Aluminium, bedingt durch die Stöchiometrie der Suboxide sowie die beträchtliche simultane Verdampfung von metallischem Aluminium.

Eine Fällungsdesoxidation mit *Magnesium* scheidet ebenfalls aus, da das Mg-MgO-Gleichgewicht nicht zu ausreichend niedrigen Sauerstoffgehalten führt. Dies ist in **Abb. 4.25** für tiefe Temperaturen gezeigt; bei höheren Temperaturen oberhalb des Ti-Schmelzpunktes dürften die minimal erreichbaren Sauerstoffgehalte noch größer sein. Zudem sind keine Schlackensysteme verfügbar, die eine ausreichende MgO-Löslichkeit aufweisen und eine wesentliche Absenkung der MgO-Aktivität ermöglichen. Ein weiterer Nachteil ist der hohe Dampfdruck des Magnesiums unter relevanten Temperaturen, der eine aufwendige Druck-metallurgie erforderlich macht.

Die Desoxidation mit *Kohlenstoff* unter CO-Bildung ist selbst im Hochvakuum nicht möglich, da Sauerstoff und Kohlenstoff eine hohe Affinität zum Titan besitzen und sich somit nicht ausreichend aus der Schmelze entfernen lassen. So tritt gemäß [159] selbst im Elektronenstrahl-ofen keine CO-Bildung auf. Die Desoxidation mit *Silicium* unter Bildung von SiO_2 ist selbst unter signifikant abgesenkter SiO_2 -Aktivität nicht ausreichend. Bei hoher Temperatur und niedrigem Druck ist theoretisch eine Desoxidation über gasförmige Suboxid SiO denkbar. Dieses ist jedoch thermodynamisch weniger stabil als die Aluminiumsuboxide. Da zudem die Si-Aktivität in Titan sehr stark negativ vom idealen Mischungs-

verhalten abweicht²², dürfte sich Silicium nicht zur Desoxidation eignen. Entsprechend wurde in [159] die Desoxidation von Reintitan mit Silicium im Elektronenstrahl-ofen als unzureichend befunden.

Allein *Calcium* eignet sich unter den preislich und technologisch in Frage kommenden Metallen für eine Fällungsdesoxidation von Titan und Titanlegierungen. Sein Desoxidationsgleichgewicht in festem und flüssigem Titan ist recht gut untersucht. Das Ca-CaO-Gleichgewicht in festem Titan und Titanlegierungen ist **Abb. 5.1** auf Seite 81 sowie **Tab. 5.1** auf Seite 80 zu entnehmen. In **Abb. 4.26** ist es für Titanbasisschmelzen im Gleichgewicht mit reinem CaO gezeigt. Die zugrunde liegende Gleichung lautet:



$$[\% \text{O}] = \frac{a_{\text{CaO}}}{f_{\text{O}} \cdot f_{\text{Ca}} \cdot [\% \text{Ca}]} \cdot \left(\exp \left(-\frac{\Delta G_{(4.18a)}^0}{R \cdot T} \right) \right)^{-1} \quad (4.18b)$$

Folglich hängt der erzielbare Sauerstoffgehalt bei gegebener Temperatur von der CaO-Aktivität sowie von Mischphasenthermodynamik und Ca-Gehalt des Metalls ab. Die CaO-Aktivität ist auf Eins festgelegt, da gemäß Kapitel 6 ausschließlich CaO als Feuerfest in Frage kommt. Die Mischphasenthermodynamik wird durch den zu erzeugenden Werkstoff vorgegeben, so dass als wesentlicher Parameter der Ca-Gehalt des Metalls verbleibt, welcher somit den minimal erzielbaren Sauerstoffgehalt bestimmt.

Titan besitzt wie Eisen eine geringe Löslichkeit für Calcium; allerdings ist das Ca-Ti-System spärlich und nur unterhalb des Ti-Schmelzpunktes untersucht. In [188] wird die Ca-Löslichkeit bei 1155 bis 1600 K mit 50 bis 200 ppmw angegeben. Ein unvollständiges Phasendiagramm ist in **Abb. 4.27** gezeigt. In **Abb. 4.26** ist das Ca-O-Löslichkeitsprodukt in verschiedenen Titanbasisschmelzen dargestellt, wie es durch Schmelzen im CaO-Tiegel ermittelt wurde²³. Demnach konnte für Reintitan mit einer Ausnahme nicht nachgewiesen werden, dass sich überhaupt ausreichend hohe Ca-Gehalte in der Schmelze in Lösung bringen lassen, um zulässige O-Gehalte zu erzielen. In **Abb. 4.28** ist das Ca-O-Löslichkeitsprodukt in Reintitan zu niedrigen Sauerstoffgehalten extrapoliert. Es ist ersichtlich, dass für technisch relevante Sauerstoffgehalt von unter 0,2 % mindestens 0,1 % Calcium in der Schmelze gelöst werden. Erschwerend kommt hinzu, dass das Calcium infolge seines hohen Dampfdruckes²⁴ laufend aus der Schmelze verdampft. Infolgedessen wird das Desoxidationsgleichgewicht fortwährend gestört, wodurch Calcium und Sauerstoff durch Auflösung des CaO-Feuerfests in die Schmelze nachgeliefert werden. Das Ca-O-Löslichkeitsprodukt verschiebt sich zu höheren O-Gehalten, und im Laufe der Zeit reichert sich die Schmelze mit Sauerstoff an. Eine wesentliche Maßnahme gegen die Ca-Verdampfung ist ein erhöhter Druck der Inertgasatmosphäre, wodurch die Kinetik der Verdampfung verlangsamt wird. Durch eine geschlossene Schlackendecke lässt sich die Verdampfung durch die Stempelwirkung des Inertgases gänzlich vermeiden. Hierfür kommt eine CaF₂-CaO-Schlacke in Betracht (vgl. **Abb. 5.3** auf Seite 82), die zugleich das Desoxidationsprodukt CaO aufnehmen kann. Ebenso wirkt in großen Schmelzvolumina der metallostatistische Druck einer Verdampfung des Calciums entgegen.

Im Vergleich zu Reintitan ist die Ca-Desoxidation von Ti-Al-Schmelzen deutlich einfacher und gemäß **Abb. 4.26** experimentell hinreichend belegt. Der Al-Anteil in der Legierung

²² u. a. abschätzbar aus den zahlreichen hochschmelzenden, intermetallischen Verbindungen des Si-Ti-Systems

²³ Das Gleichgewicht ist schwierig zu messen, da es durch Ca-Verdampfung fortwährend gestört wird und deutlich von der Reinheit des CaO abhängt (siehe Abschnitt 6.2.1)

²⁴ vgl. **Abb. 5.5** auf Seite 85

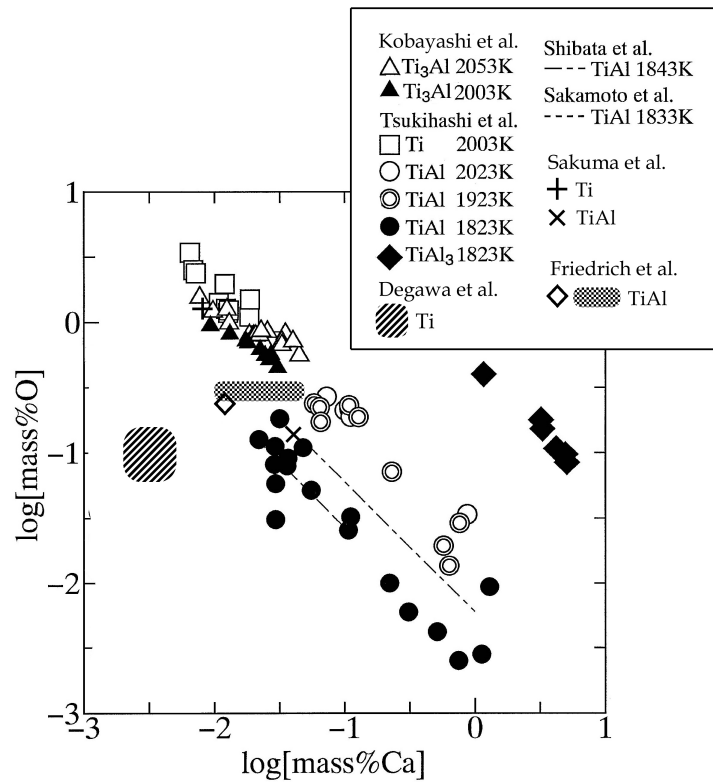


Abbildung 4.26 Desoxidationsgleichgewicht Ca-CaO in Titanbasisschmelzen (frei nach [189], erweitert nach Daten aus [167, 190, 191])

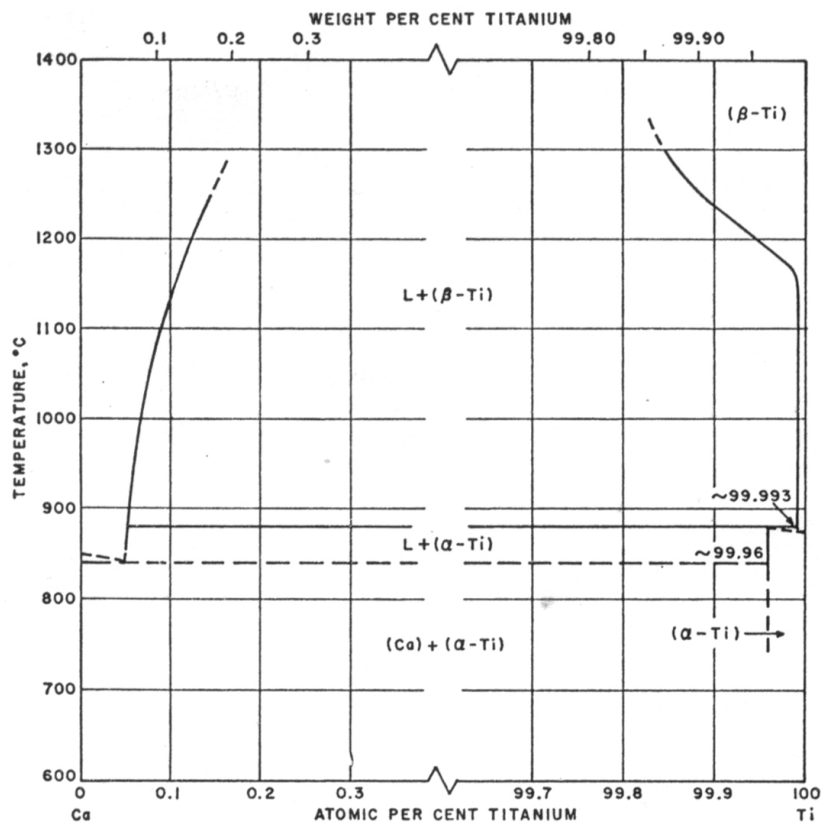


Abbildung 4.27 Unvollständiges Phasendiagramm des Systems Ca-Ti [192]

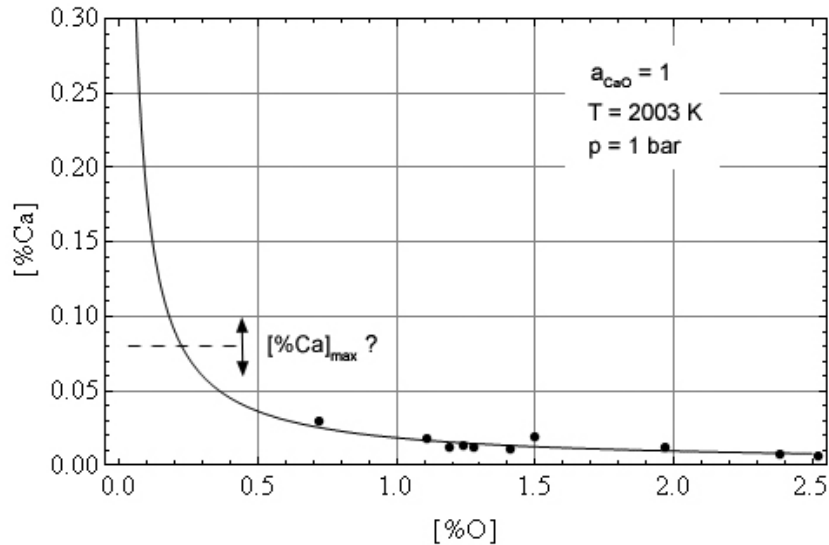


Abbildung 4.28 Nach Daten aus [193] berechnetes Löslichkeitsprodukt von Calcium und Sauerstoff in reinem Titan

erhöht den Aktivitätskoeffizienten des Sauerstoffs²⁵ und die Ca-Löslichkeit der Schmelze. Zudem fällt die Ca-Verdampfung geringer aus, da die niedrigere Liquidustemperatur der Schmelze eine geringere Prozesstemperatur ermöglicht und der Aktivitätskoeffizient des Calciums durch die erhöhte Ca-Löslichkeit verringert ist.

In [184] ist die Desoxidation von flüssigem TiAl durch Calcium im Induktionsofen mit kaltem Tiegel beschrieben. Der Anfangsgehalt von 0,18 % Sauerstoff wurde auf 100 ppmw abgesenkt. Für das Löslichkeitsprodukt $[Ca] \cdot [O]$ wird ein Wert von 0,008 angegeben. In [195] ist die Desoxidation von Reintitan und aluminothermisch erzeugten Ti-Al-Legierungen durch Ca-CaF₂-CaO-Schlacken beim Elektroschlackeumschmelzen im kalten Tiegel unter Inertgas theoretisch beschrieben. Aufgrund der Verdampfung von Calcium sei dessen Gehalt in der Schlacke begrenzt und ein Überdruck des Inertgases erforderlich. Dem Gehalt an CaO in der Schlacke seien ebenfalls Grenzen gesetzt, da eine niedrige CaO-Aktivität für eine ausreichende Desoxidationswirkung notwendig sei. Die Möglichkeit einer Absenkung des Sauerstoffgehaltes in Reintitan auf unter 0,2 % und in TiAl auf unter 500 ppmw wird aufgezeigt. Die zahlreichen Untersuchungen zur Ca-Desoxidation von festem Reintitan und Titanlegierungen werden in Abschnitt 5.1.1 behandelt.

Das recht teure Calcium muss mit einem vertretbaren Ausbringen in die Titanschmelze eingebracht werden. Sofern kein Überdruck verwendet wird, sind ein pneumatisches Einblasen oder die Injektion von Ca-gefülltem Hohldraht denkbar. Zudem können weniger flüchtige Legierungen wie Ca-Mg [196] oder Ca-Al²⁶ [197] verwendet werden. Die Raffination von Stahlschmelzen mit Calcium bzw. Calciumhalogenidschlacken im CaO-Tiegel unter Überdruck ist in [198, 199] untersucht. Die hohen Kosten des Calciums erfordern weiterhin möglichst geringe Sauerstoffgehalte im zu desoxidierenden Metall durch eine entsprechende Prozessführung in der vorgeschalteten Aluminothermie.

Die werkstoffkundlichen Auswirkungen von Calcium oder CaO in Titanlegierungen sind nicht bekannt.

Eine Alternative zur Fällungsdesoxidation mit Calcium ist die *elektrochemische Diffusionsdesoxidation*. Dabei wird das Sauerstoffpotential einer geeigneten Schlacke durch Elektrolyse unter dasjenige der Metallschmelze abgesenkt, was zu einem Sauerstoffstrom vom

²⁵ Explizit nachgewiesen durch simultane Desoxidation von Reintitan und TiAl und Vergleich der resultierenden Sauerstoffgehalte [194]

²⁶ für Titanlegierungen wg. Al-Löslichkeit des Titans

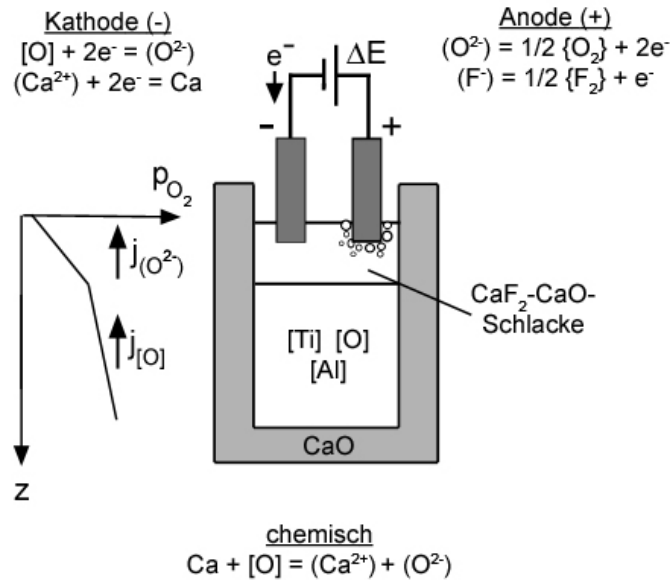


Abbildung 4.29 Prinzipschema der elektrochemischen Diffusionsdesoxidation von Titanbasischmelzen

Metall in die Schlacke führt. Die Schlacke muss neben angepassten elektrischen Eigenschaften eine hohe thermodynamische Stabilität besitzen, so dass ihre Bestandteile nicht zur Verunreinigung der Titanschmelze führen oder elektrolytisch zum Metall reduziert werden. Schlacken des Systems CaF_2 - CaO erfüllen diese Anforderungen prinzipiell. Als Elektrodenmaterial ist Kohlenstoff vermutlich ungeeignet, da er sich unter den hohen Temperaturen mit dem CaO der Schlacke zu CaC_2 umsetzen dürfte²⁷, welches in der Schlacke gelöst oder suspendiert wird und letztlich die Titanschmelze mit Kohlenstoff verunreinigt. Einzusetzen sind stattdessen Elektroden aus hochschmelzenden Metallen wie Molybdän, die allerdings nicht in Kontakt mit der Metallschmelze gelangen dürfen, oder berührungslose Elektroden in Form von Gasplasmen. Als Feuerfest kommt ausschließlich CaO in Betracht, so dass die elektrochemische Diffusionsdesoxidation infolge des CaO -Auflösungsgleichgewichtes grundsätzlich nicht zu niedrigeren Sauerstoffgehalten als die Fällungsdesoxidation führen kann, sondern den Sauerstoffabbau lediglich elektrochemisch statt chemisch bewirkt. Ein Schema des Prozesses ist in **Abb. 4.29** gezeigt.

In [200] wurde die Elektrolyse von Al_2O_3 - CaF_2 - CaO -Schlacken bei 1800 bis 2000 °C erfolgreich beim Elektroschlackeumschmelzen von Stählen mit Hilfselektroden angewandt. In [201, 202] ist die Gewinnung von flüssigem Titan durch Schmelzflusselektrolyse von Titanoxid in CaF_2 -reichen Schlacken unter Verwendung einer Graphitanode und einem kalten Tiegel als Kathode bei über 1700 °C untersucht, ohne dass ausreichend reines Titan erzeugt werden konnte. Die elektrochemische Desoxidation von festem Titan in $CaCl_2$ -Elektrolyt mit Graphitanode bei unter 1000 °C ist u. a. in [203] untersucht.

Wesentliche Vorteile der elektrochemischen Desoxidation gegenüber einer Fällungsdesoxidation mit Calcium liegen in der Einsparung von Calcium sowie in der Vermeidung der Ca-Verdampfung und Verunreinigung der Metallschmelze durch das Fällungsprodukt CaO . Von erheblichem Nachteil sind die aufwendige Verfahrenstechnik und die durch das Prinzip der Diffusionsdesoxidation bedingte, deutlich langsamere Kinetik, so dass nach Möglichkeit die Fällungsdesoxidation vorzuziehen ist.

²⁷ Die Gewinnung von technischem Calciumcarbid erfolgt unter ähnlichen Prozessbedingungen.

4.3 Zusammenfassung

Aluminothermische Direktreduktion Aluminium ist aus thermodynamischer, verfahrenstechnischer und wirtschaftlicher Sicht ein geeigneter Kandidat für die Direktreduktion von Titanoxiden. Die zugrunde liegende Reaktion zwischen der Oxid- und der Metallphase wird geprägt durch das Redoxgleichgewicht des multivalenten Titans in der Oxidphase, das Einfluss auf die Gleichgewichtslage und Stoffbilanz der Umsetzung sowie den Schmelzpunkt und die Viskosität der Oxidphase hat. Bestimmt wird das Redoxgleichgewicht durch das Sauerstoffpotential, die Ti-Aktivität der Metallphase und die Temperatur, welche die Aktivitäten der verschiedenen Titanspezies in der Oxidphase eindeutig festlegen, sowie durch die Mischphasenthermodynamik der Oxidphase, welche über die Aktivitätskoeffizienten der Spezies deren Gehalte vorgibt. Das niedrige Sauerstoffpotential, das aus dem Oxidationsgleichgewicht des Aluminiums abgeschätzt wird, die hohe Ti-Aktivität der Metallphase sowie die hohe Temperatur lassen für die Aluminothermie erwarten, dass drei- und insbesondere zweiwertiges Titan die Majoritätsspezies darstellen, vierwertiges Titan jedoch keine Rolle spielt. Hingegen begünstigt die Mischphasenthermodynamik von basischen, für die Aluminothermie relevanten Schlacken, in denen sich das vierwertige, amphotere Titan als Säure verhält, die höherwertigen Spezies. Es wird abgeschätzt, dass das Sauerstoffpotential und die Ti-Aktivität unter den genannten Parametern den stärksten Einfluss auf das Redoxgleichgewicht ausüben und infolgedessen zwei- und/oder dreiwertiges Titan bei der Aluminothermie dominieren. Das Schrifttum gibt diesbezüglich keine belastbare Auskunft.

Das Hauptziel der aluminothermischen Direktreduktion ist die Erzeugung eines Metalls mit möglichst hohem Ti-Gehalt und möglichst niedrigem Al-Gehalt. Um die Gleichgewichtslage der Umsetzung entsprechend zu verschieben, sind eine niedrige Temperatur, eine hohe TiO_x - bzw. niedrige Al_2O_3 -Aktivität in der Schlacke sowie ein niedriger Ti- bzw. hoher Al-Aktivitätskoeffizient im Metall erforderlich.

Die Temperatur beeinflusst die Gleichgewichtslage verhältnismäßig schwach, wobei die hohen Schmelzpunkte der Metall- und Schlackenphase ohnehin eine signifikante Temperaturabsenkung verbieten. Für die Schlacke ist die Zugabe eines Flussmittels erforderlich, wofür ausschließlich CaO in Frage kommt und gut geeignet ist. Die optimale Temperatur liegt bei etwa 1700 °C.

Die TiO_x - und Al_2O_3 -Aktivitäten können über die Titan-Ausbeute, den CaO-Gehalt und die Wahl des Feuerfests beeinflusst werden. Die Titan-Ausbeute wird durch das Al/ TiO_x -Verhältnis der Einsatzstoffe gesteuert und bestimmt über die Gehalte des unreduzierten Titanoxids und des gebildeten Aluminiumoxids deren Aktivitäten. Aus thermodynamischer Sicht ist eine möglichst niedrige, aus wirtschaftlicher Sicht hingegen als Nebenziel eine möglichst hohe Titan-Ausbeute zu fordern. Die Aktivitätskoeffizienten der genannten Oxide lassen sich durch Zugabe eines Fremdoxids vorteilhaft beeinflussen. Hierfür eignet sich ausschließlich der ohnehin als Flussmittel erforderliche Kalk mit dem CaO-Gehalt als entsprechendem Parameter. Im binären Randsystem CaO- Al_2O_3 liegen an der Kalksättigung sehr niedrige Al_2O_3 -Aktivitäten vor. Die Mischphasenthermodynamik von Al_2O_3 -CaO- TiO_x -Schlacken wird verkompliziert durch die Multivalenz des Titans und das amphotere Verhalten sowohl von Titan als auch von Aluminium. Qualitative Aussagen lassen sich erzielen, indem eine Reihenfolge der Basizitäten aller beteiligten Oxide aufgestellt und mit der Basizität der Mischphase verglichen wird. In den betrachteten Schlacken verringert sich die Basizität der Oxide ausgehend vom CaO über das zwei-, drei- und vierwertige Titanoxid hin zum Al_2O_3 . Da bei der Aluminothermie die niederwertigen Titanoxide gegenüber dem TiO_2 dominieren, dürfte der TiO_x - im Vergleich zum Al_2O_3 -Aktivitätskoeffizienten somit deutlich größer sein. Die gefundenen Zusammenhänge werden von publizierten Messdaten durchweg bestätigt. Für einen hohen TiO_x - und einen niedrigen Al_2O_3 -Aktivitätskoeffizienten ist eine möglichst hohe Basizität, d. h. ein mög-

lichst hoher CaO-Gehalt bis hin zur Kalksättigung erforderlich. Quantitative Aussagen sind auf Grundlage des gegenwärtigen Kenntnisstandes nicht möglich. Im Widerspruch zu einem hohen Kalksatz steht die Nebenbedingung nach einer möglichst geringen Schlackenmenge. Bei der Wahl des Feuerfests ist zu berücksichtigen, dass sich die Schlacke mit dem jeweiligen Oxid sättigt. In Tonerdetiegeln ist die Al_2O_3 -Aktivität in der Schlacke auf Eins festgelegt und eine Kalksättigung nicht möglich.

Die Ti- und Al-Aktivitäten im Metall entfallen aus verschiedenen Gründen als Einflussgrößen der Gleichgewichtslage. Eine weitere, wegen der Sauerstofflöslichkeit des Titans wesentliche Nebenbedingung ist ein möglichst niedriger O-Gehalt im Metall, um dessen Schmelzpunkt und den Desoxidationsaufwand gering zu halten. Möglich wird dies durch eine niedrige Al_2O_3 -Aktivität, d. h. einen hohen CaO-Gehalt in der Schlacke.

Eine Verschiebung der Gleichgewichtslage ist im Anbetracht einer vorgegebenen Temperatur und Metallzusammensetzung folglich allein durch Beeinflussung der Oxid-Aktivitäten in der Schlacke zu erreichen, und zwar durch eine niedrige Titan-Ausbeute, einen hohen CaO-Gehalt und die Abkehr von Al_2O_3 -Feuerfest. Dazu und teilweise auch untereinander im Widerspruch stehen die drei Nebenziele: Eine hohe Titan-Ausbeute, eine geringe Schlackenmenge und ein niedriger O-Gehalt im Metall.

Eine einstufige Prozessführung kann in zwei Varianten durchgeführt werden. Die Prozessführung unter Tonerdesättigung geschieht in Al_2O_3 -Feuerfest mit geringem Kalksatz. Neben einer Al_2O_3 -reichen Schlacke ergibt sich eine Ti-Al-O-Legierung, die infolge der hohen Al_2O_3 -Aktivität beträchtliche Al- und O-Gehalte aufweist. Das Reduktionsgleichgewicht unter Tonerdesättigung ist gut untersucht. Die Prozessführung unter Kalksättigung hingegen erfolgt im CaO-Tiegel mit hohem Kalksatz. Dadurch sind aufgrund der deutlich verringerten Al_2O_3 -Aktivität niedrigere Al- und O-Gehalte im Metall möglich. Die hochbasischen Bedingungen gestatten einen zusätzlichen Raffinationseffekt für Verunreinigungen wie Phosphor und Schwefel. Die große Schlackenmenge mit entsprechend schlechtem Titan-Ausbringen infolge des Verdünnungseffektes macht diese Prozessvariante jedoch unwirtschaftlich. Das zugehörige Reaktionsgleichgewicht ist im Schrifttum nicht untersucht.

Die Nachteile der beiden einstufigen Varianten lassen sich durch eine zweistufige Prozessführung vermeiden. In der ersten Stufe erfolgt die Aluminothermie unter Tonerdesättigung, wobei die anfallende, Al_2O_3 -reiche Schlacke verworfen wird. Die erzeugte Ti-Al-O-Schmelze wird in die zweite Stufe überführt. Dort wird die aluminothermische Umsetzung durch Aufgabe eines CaO- TiO_x -Gemisches unter Kalksättigung vervollständigt. Die entstehende, CaO-reiche Schlacke wird im Gegenstrom zur Metallphase in die erste Prozessstufe rezykliert, während der Ti-Al-O-Legierung mit nun geringeren Al- und O-Gehalten der nachfolgenden Raffination zugeführt wird.

Der Wärmebedarf der Aluminothermie kann gedeckt werden durch die Verwendung vorgeheizter Einsatzstoffe oder eine elektrische bzw. chemische Beheizung des Prozesses. Für Chargen im Tonnenmaßstab favorisiert wird erstere Maßnahme, wobei insbesondere der Einsatz von flüssiger Titanschlacke „in einer Hitze“ mit erheblichen energetischen Vorteilen verbunden ist. Die hohe Sauerstoff- und Stickstoffaffinität von Aluminium und insbesondere Titan machen eine Abschirmung der Metallschmelze gegenüber der Luft erforderlich. Eine geschlossene Schlackenschicht ist hierfür aufgrund des Redoxgleichgewichtes des Titans und der Bildung von Titanitrid nicht ausreichend.

Entaluminierung durch Subchloriddestillation Die im Vergleich zum Titan höhere Chloraffinität des Aluminiums wird ausgenutzt, um die Ti-Al-O-Vorlegierung durch Bildung von gasförmigem AlCl_3 zu entaluminieren. Als Chlorträger kommen Chlor, rezykliertes AlCl_3 oder TiCl_4 in Frage. Letzteres hat den Vorteil, dass die Entaluminierung mit aluminothermischer Reduktionsarbeit verbunden ist und Titanverluste ins Abgas durch das Anströmgas und nicht durch die Schmelze gedeckt werden.

Entscheidend ist eine ausreichende Selektivität, d. h. ein möglichst hohes Verhältnis aus Aluminium- zu Titanchloriden im Abgas. Die Selektivität verschlechtert sich mit abnehmendem Al-Gehalt der Legierung, kann jedoch durch Druckerniedrigung verbessert werden. Händische Berechnungen des Gleichgewichtes zwischen der idealen Gasphase und Ti-Al-Schmelzen verschiedener Al-Gehalte bei 2100 K weisen AlCl , TiCl_2 und TiCl_3 als Majoritätsspezies im Gas aus. Unter Normaldruck lassen sich infolge der schlechten Selektivität hinreichend niedrige Al-Gehalte in der Schmelze nur unter Akzeptanz hoher Anteile an Titanchloriden im Abgas erreichen. Hingegen ist die Selektivität bei 0,1 und insbesondere 0,01 bar ausreichend hoch. Technisch sinnvoll ist ein Grobvakuum von etwa 0,1 bar. Die Berechnungen gelten nicht für etwaige Ungleichgewichtszustände.

Durch Chlorierung anderer chloraffiner Fremdelemente wie Mangan oder Magnesium dürfte ein zusätzlicher Raffinationseffekt entstehen, während die CaCl_2 -Bildung das Auflösungsgleichgewicht des CaO -Feuerfestes stören könnte. Die Exothermie der Chloridbildungsreaktionen dürfte eine autotherme Prozessführung ermöglichen.

Publikationen zur Entaluminierung fein gemahlener Ti-Al-O-Vorlegierungen mit AlCl_3 im Wasserstoffstrom bei unter 1500 °C bescheinigen dem Verfahren eine hohe Wirksamkeit und Selektivität, wobei ein möglicher Verdünnungseffekt des Wasserstoffs zu berücksichtigen ist.

Bei gleichgewichtsnaher Abkühlung des Abgases disproportionieren die enthaltenen Subchloride unter Bildung metallischer Phasen, so dass bei Raumtemperatur AlCl_3 , TiCl_2 und eine Ti-Al-Legierung vorliegen. Durch fraktionierte Kondensation könnte das Kondensat in Form verkaufs- oder rezyklierfähiger Produkte anfallen. Bei niedrigen Temperaturen und hohen Abkühlgeschwindigkeiten muss allerdings mit einer Abkehr vom thermodynamischen Gleichgewicht gerechnet werden. Die Extraktion reiner Metalle aus Vorlegierungen durch Destillation und Disproportionierung von Subchloriden ist für Aluminium im Pilot- und für Titan im Labormaßstab betrieben worden.

Die Entaluminierung durch Subchloriddestillation lässt sich dann sinnvoll einsetzen, wenn ohnehin eine Vakuumbehandlung durchgeführt wird und nach der vorangegangenen, zweistufigen Aluminothermie nur noch geringe Mengen an Aluminium sowie ggf. weiteren Fremdelementen aus der Schmelze zu entfernen sind. Denkbar ist eine Beimischung von Chlor oder TiCl_4 zum Argon beim Inertgasspülen unter Vakuum. Die komplexe Verfahrenstechnik und die chlorhaltigen Gase sind wesentliche Nachteile des Verfahrens.

Desoxidation Die hohe Sauerstoffaffinität und -löslichkeit des Titans erschweren seine Desoxidation, jedoch liegen die zulässigen Sauerstoffgehalte in Titanwerkstoffen aufgrund der hohen Sauerstofflöslichkeit des Titans mit einigen Hundert bis Tausend ppmw wesentlich höher als in den meisten übrigen Metallen.

Das Desoxidationspotential des Aluminiums durch Al_2O_3 -Bildung wird bereits in der zweiten Stufe der Aluminothermie ausgeschöpft. Zwar lassen sich über die gasförmigen Suboxide AlO und insbesondere Al_2O ausreichend niedrige Sauerstoffgehalte erreichen, was allerdings nur unter hohen Temperaturen und niedrigen Drücken im Elektronenstrahl-ofen möglich ist und damit für die Gewinnung kostengünstiger Titanwerkstoffe nicht in Frage kommt. Kohlenstoff, Silicium und Magnesium sind als Desoxidationsmittel ebenfalls ungeeignet.

Allein Calcium, dessen Desoxidationsgleichgewicht in festem und flüssigen Titan und Titanlegierungen recht gut untersucht ist, eignet sich für eine Fällungsdesoxidation. Der (minimal) erzielbare Sauerstoffgehalt im Titan wird im Wesentlichen durch den (maximalen) Gehalt an gelöstem Calcium bestimmt, während die CaO -Aktivität durch die zwangsläufige Verwendung von CaO -Feuerfest auf Eins festgelegt ist. Im Anbetracht der geringen, allerdings spärlich untersuchten Löslichkeit des Calciums in Titan ist fraglich, ob sich überhaupt ausreichend hohe Ca-Gehalte in Reintitan lösen lassen, um den Sauerstoffgehalt hinreichend zu verringern. Ein entsprechender experimenteller Nachweis steht aus.

Erschwerend kommt die Verdampfung des Calciums hinzu, infolgeder sich das Ca-O-Löslichkeitsprodukt durch Auflösung des CaO-Feuerfests zu höheren Sauerstoffgehalten verschiebt. Als Gegenmaßnahme ist eine Inertgasatmosphäre mit Überdruck zu verwenden, optimalerweise in Kombination mit einer geschlossenen Schlackendecke (vornehmlich $\text{CaF}_2\text{-CaO}$) zwecks Stempelwirkung. Im Vergleich zu Reintitan ist die Ca-Desoxidation von Ti-Al-Schmelzen deutlich einfacher und experimentell hinreichend belegt. Der Al-Anteil in der Legierung erhöht den Aktivitätskoeffizienten des Sauerstoffs und die Ca-Löslichkeit der Schmelze; zudem ist die Ca-Verdampfung geringer. Die hohen Kosten des Calciums bedingen eine geeignete Zugabetechnik und geringe Ausgangsgehalte an Sauerstoff in der zu desoxidierenden Schmelze.

Eine Alternative zur Fällungsdesoxidation mit Calcium ist die elektrochemische Diffusionsdesoxidation. Hierbei wird durch Elektrolyse das Sauerstoffpotential der Schlacke (vorzugsweise $\text{CaF}_2\text{-CaO}$) verringert und infolgedessen ein Sauerstoffstrom aus dem Metall erwirkt. Als Elektrodenmaterial ist Kohlenstoff aufgrund unzulässiger CaC_2 -Bildung vermutlich ungeeignet, so dass hochschmelzende Metalle oder Gasplasmen zu verwenden sind. Da als Feuerfest ausschließlich CaO in Betracht kommt, kann die elektrochemische Diffusionsdesoxidation infolge des CaO-Auflösungsgleichgewichtes grundsätzlich nicht zu niedrigeren Sauerstoffgehalten als die Fällungsdesoxidation führen. Wesentliche Vorteile gegenüber der Fällungsdesoxidation liegen in der Einsparung von Calcium sowie in der Vermeidung der Ca-Verdampfung und Verunreinigung des Metalls durch das Fällungsprodukt CaO. Von erheblichem Nachteil sind jedoch die aufwendige Verfahrenstechnik und die langsame Kinetik, weshalb nach Möglichkeit eine Fällungsdesoxidation mit Calcium vorzuziehen ist.

Die gesamte Gewinnungsrouten von Armerzen bis zur vergießfähigen Titanlegierung ist in **Abb. 4.30** schematisch dargestellt. Die vergleichsweise kostengünstigen Einsatzstoffe, die simple Verfahrenstechnik, die hohen zu erwartenden Raum-Zeit-Ausbeuten, das Arbeiten „in einer Hitze“ und die Möglichkeit der Schrottzugabe versprechen ein beträchtliches Kostensenkungspotential und eine hohe Energieeffizienz.

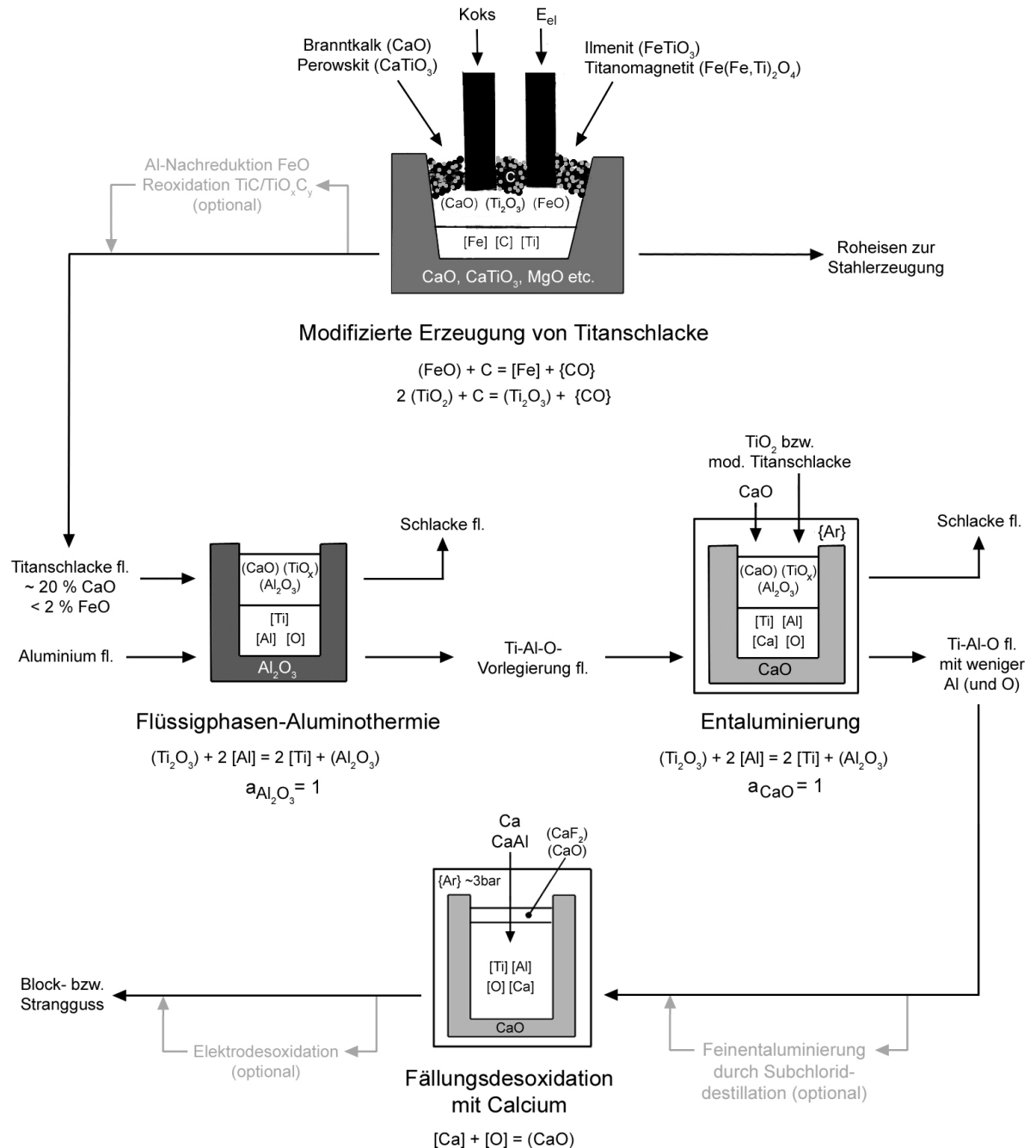


Abbildung 4.30 Schema der gesamten Gewinnungsrute durch modifizierte Erzeugung von Titanschlacke, aluminothermische Direktreduktion (hier mit Gleichstromführung von Metall und Schlacke) sowie Raffination

5 Calciothermische Direktreduktion

5.1 Calciothermische Reduktion von Titanoxiden

5.1.1 Thermodynamik

Das modifizierte Stabilitätsdiagramm für Oxide in **Abb. 2.5** auf Seite 10 lässt erkennen, dass das Sauerstoffpotential des Ca-CaO-Gleichgewichtes unter Standardbedingungen insbesondere bei niedrigen Temperaturen unter demjenigen von desoxidiertem Titanmetall liegt. Calcium als Reduktionsmittel für Titanoxide bzw. als Desoxidationsmittel für sauerstoffhaltiges Titanmetall führt folglich zu Titan mit ausreichend niedrigen Sauerstoffgehalten. Der geringe Unterschied zwischen den Sauerstoffpotentialen des Ca-CaO-Gleichgewichtes einerseits und von desoxidiertem Titan andererseits erfordert allerdings eine exakte Reaktionsführung unter geeigneten Bedingungen (Temperatur, Partialdruck des Calciums, Aktivitäten der kondensierten Phasen). So wird bei Normaldruck TiO_2 durch Calcium zu Titan, unter Hochvakuum hingegen CaO durch Titan zu gasförmigem Calcium reduziert, wie bereits in Abschnitt 2 angesprochen wurde. Oberhalb des Verdampfungspunktes von Calcium knickt die Ca-CaO-Linie in **Abb. 2.5** infolge der starken Entropieänderung zu wesentlich höheren Sauerstoffpotentialen ab. Um in diesem Temperaturbereich durch Reduktion bzw. Desoxidation mit Calcium ein Titan mit ausreichend niedrigen Sauerstoffgehalten zu erzeugen, muss das Calcium zwingend als flüssige Phase vorliegen, seine Verdampfung also unterbunden werden. Entsprechende Maßnahmen werden auf Seite 81 erörtert.

Der Sauerstoffgehalt in Titan im Gleichgewicht mit flüssigem Calcium und Calciumoxid ist eingehend untersucht, u. a. weil das Ca-CaO-Gleichgewicht eine der wenigen Möglichkeiten zur Ermittlung des extrem niedrigen Sauerstoffpotentials in reinem, desoxidiertem Titan darstellt. Da Wechselwirkungen zwischen Calcium und Titan in guter Näherung vernachlässigt werden können und auch die Bildung von Mischoxiden im interessierenden Temperaturbereich eine untergeordnete Rolle spielt, können die beteiligten Spezies als reine Stoffe mit einer Aktivität gleich Eins behandelt werden. Entsprechende Experimentaldaten sind in **Abb. 5.1** zusammengestellt. Die Werte streuen teilweise recht stark, da sich das thermodynamische Gleichgewicht zwischen den mit Ausnahme des Calciums festen Phasen nur unter sehr homogenen Bedingungen und langen Reaktionszeiten erreichen lässt. Bei langsamer Abkühlung kann sich das Gleichgewicht zudem undefiniert verschieben. Berücksichtigt werden müssen weiterhin die allgegenwärtige Gefahr der Reoxidation des Titans (Leckagen, Handhabung an Luft nach Versuchsende, Laugen) sowie die Schwierigkeit einer vollständigen Abtrennung des Reduktionsproduktes CaO. Nicht zuletzt ist auch die Analytik von Sauerstoff in Titan recht anspruchsvoll. Der Streuung zum Trotz macht **Abb. 5.1** deutlich, dass der Sauerstoffgehalt im Titan durch Calcium unter den geläufigen technischen Grenzwert von 2000 ppmw abgesenkt werden kann. Die Unterschreitung hält sich allerdings in Grenzen. Weiterhin ist ersichtlich, dass sich der minimal erreichbare Sauerstoffgehalt mit steigender Temperatur erhöht. Eine Extrapolation der Daten zu Temperaturen oberhalb des Ti-Schmelzpunktes lässt erkennen, dass die bei diesen Temperaturen erreichbaren Sauerstoffgehalte dem oben genannten Grenzwert nahe kommen oder ihn gar überschreiten könnten.

Damit in einem entsprechenden technischen Prozess Titanmetall mit ausreichend niedrigem Sauerstoffgehalt erzeugt werden kann, muss folglich eine möglichst gute Annäherung an das thermodynamische Gleichgewicht sichergestellt werden. Weiterhin ist eine möglichst niedrige Temperatur zu wählen. Die Desoxidation von flüssigem Titan mit Calcium oder

die Verwendung von CaO als Feuerfest für Titanschmelzen dürfte unter den gegebenen thermodynamischen Bedingungen zu hohen Sauerstoffgehalten im Titan nahe dem zulässigen Grenzwert oder gar darüber führen.

In **Tab. 5.1** sind die Gleichgewichte der calciothermischen Reduktion und Calcium-Desoxidation für Legierungen des Titans zusammengestellt. Da die Legierungselemente mit Ausnahme des Zirkoniums eine geringere Sauerstoffaffinität und -löslichkeit als Titan aufweisen und stets in Gehalten von mehreren Gewichtsprozent vorliegen, die Aktivität der „kritischen Komponente“ Titan folglich herabgesetzt ist, sollten sich beim Sauerstoffpotential des Ca-CaO-Gleichgewicht, das bei einer gegebenen Temperatur konstant ist, niedrigere Sauerstoffgehalte in den Legierungen einstellen als bei Reintitan. Die geringen Sauerstoffgehalte in den hochlegierten Systemen TiAl und Ti-14Al-21Nb, die deutlich unter denjenigen von Reintitan bei gleichen Temperaturen¹ liegen, belegen dies. Bedauerlicherweise sind viele der in **Tab. 5.1** angegebenen Sauerstoffendgehalte deutlich höher als der jeweilige Gleichgewichtswert, da die Einstellung des Gleichgewichtes aus den oben genannten Gründen schwierig ist. Dennoch geht aus den Daten hervor, dass das Ca-CaO-Gleichgewicht zum Erreichen ausreichend niedriger Gehalte an Sauerstoff sowie an Calcium auch in Titanlegierungen geeignet ist. Weiterhin fällt auf, dass sich diejenigen Sauerstoffgehalte, welche deutlich über dem jeweiligen Gleichgewichtswert liegen, stets bei der calciothermischen Reduktion ergeben, während die Calcium-Desoxidation zu deutlich geringeren, gleichgewichtsnäheren Sauerstoffendgehalten führt. Dies verdeutlicht die Bedeutung der Kinetik und die sich daraus ergebende Notwendigkeit zu entsprechenden Maßnahmen wie einer ausreichenden Reaktionsdauer und einer homogenen, feinteiligen Reaktionsmischung.

Das Gleichgewicht der calciothermischen Reduktion kann durch Abkehr von den Standardbedingungen zu niedrigeren Sauerstoffgehalten im Titan verschoben werden. Durch Lösen des Reduktionsproduktes CaO in einer flüssigen Phase oder Bildung von Mischoxiden kann die CaO-Aktivität abgesenkt werden. Bei niedrigen Temperaturen ab etwa 800 °C bietet sich hierzu gemäß **Abb. 5.2** eine CaCl₂-Salzschmelze an. Bei hohen Temperaturen, vorzugsweise oberhalb des Schmelzpunktes des Titans, ist Flussspat CaF₂ aufgrund seines niedrigeren Dampfdruckes als CaO-Lösemittel gemäß **Abb. 5.3** vorzuziehen. Artfremde Oxide wie SiO₂ oder Al₂O₃ kommen nicht in Frage, da sie aufgrund ihrer zu geringen thermodynamischen Stabilität calciothermisch reduziert würden. Andere Metallhalogenide oder Gemische wie beispielsweise CaCl₂-CaF₂ bringen gegenüber reinem CaCl₂ bzw. CaF₂ keine wesentlichen Vorteile.

Falls Feuerfest aus CaO, dem gemäß Abschnitt 6 einzigen thermodynamisch und wirtschaftlich geeigneten Feuerfestmaterial für Titanbasisschmelzen, verwendet wird, so sättigt sich die CaCl₂- bzw. CaF₂-Salzschmelze an CaO, so dass eine CaO-Aktivität kleiner Eins dann nicht zu erreichen ist. Sowohl bei Verwendung von CaCl₂ als auch von CaF₂ muss beachtet werden, dass sich gemäß **Abb. 5.2** und **5.3** neben dem CaO auch metallisches Calcium in der Salzschmelze löst. Durch einen hinreichenden Überschuss an Calcium muss eine Ca-Sättigung der Salzschmelze sichergestellt werden, um eine Ca-Aktivität kleiner Eins und damit eine verringerte Desoxidationswirkung zu verhindern.

Eine merkliche Verringerung der CaO-Aktivität setzt voraus, dass der CaO-Gehalt in der Salzschmelze wesentlich unter der jeweiligen Sättigungskonzentration liegt. Für CaCl₂- und CaF₂-Schmelzen bedeutet dies, dass zur Lösung einer bestimmten CaO-Menge ein Vielfaches an Lösemittel bereitgestellt und aufgeheizt werden muss. Bei der calciothermischen Reduktion von Titanoxiden fallen große Mengen an CaO an, so dass hier unverhältnismäßig viel Salzschmelze erforderlich wäre. Aus wirtschaftlichen und energetischen Gründen muss daher auf die Verwendung einer Salzschmelze als CaO-Lösemittel verzichtet werden.

¹ vgl. **Abb. 5.1**

Tabelle 5.1 Ca- und O-Gehalte in Titanlegierungen bei der Reduktion bzw. Desoxidation mit Calcium unter CaO-Sättigung

Legierung [Gew.-%]	O [ppmw]	Ca [ppmw]	T [°C]	Reaktionstyp	Literatur
Ti-6Al-4V	370-770	50-450	900-950	Desoxidation, großtechnisch	[206]
"	580		920	Desoxidation	[207]
"	400		960	Desoxidation, dreifach	[207]
"	< 1000	600	1100-1200	Reduktion, großtechnisch	[209]
"	1100-1400 *	700-800	1150	Reduktion	[210]
"	1600 *	600	1300	Reduktion	[210]
Ti ₃ Al	4300-5900 *	930-1000	950	Reduktion	[211]
"	2200-3700 *	180-1000	1000	Reduktion	[211]
"	200-2400 *	300-2300	1050	Reduktion	[211]
TiAl	3000 *	1450	1000	Reduktion	[211]
"	70-100	„einige Hundert“	1100	Desoxidation mit Al-Ca-Leg.	[194]
Ti-14Al-21Nb	150-210		920-960	Desoxidation	[207]
Ti-6Al-2Mo-2Sn-4Zr	580		920	Desoxidation	[207]
Ti-6Al-6V-2Sn	1450 *	1000	1150	Reduktion	[210]
Ti-4Al-4Mo-2Sn	1100 *	900	1150	Reduktion	[210]
Ti-6Al-5Zr-0,5Mo-0,25Si	1500 *	1200	1150	Reduktion	[210]
Ti-2Al-11,5V-11Zr-2Sn	1000 *	1000	1150	Reduktion	[210]
Ti-3Al-10V-3Fe	1450 *	800	1200	Reduktion	[210]

* Vermutlich starke Abweichung vom thermodynamischen Gleichgewicht

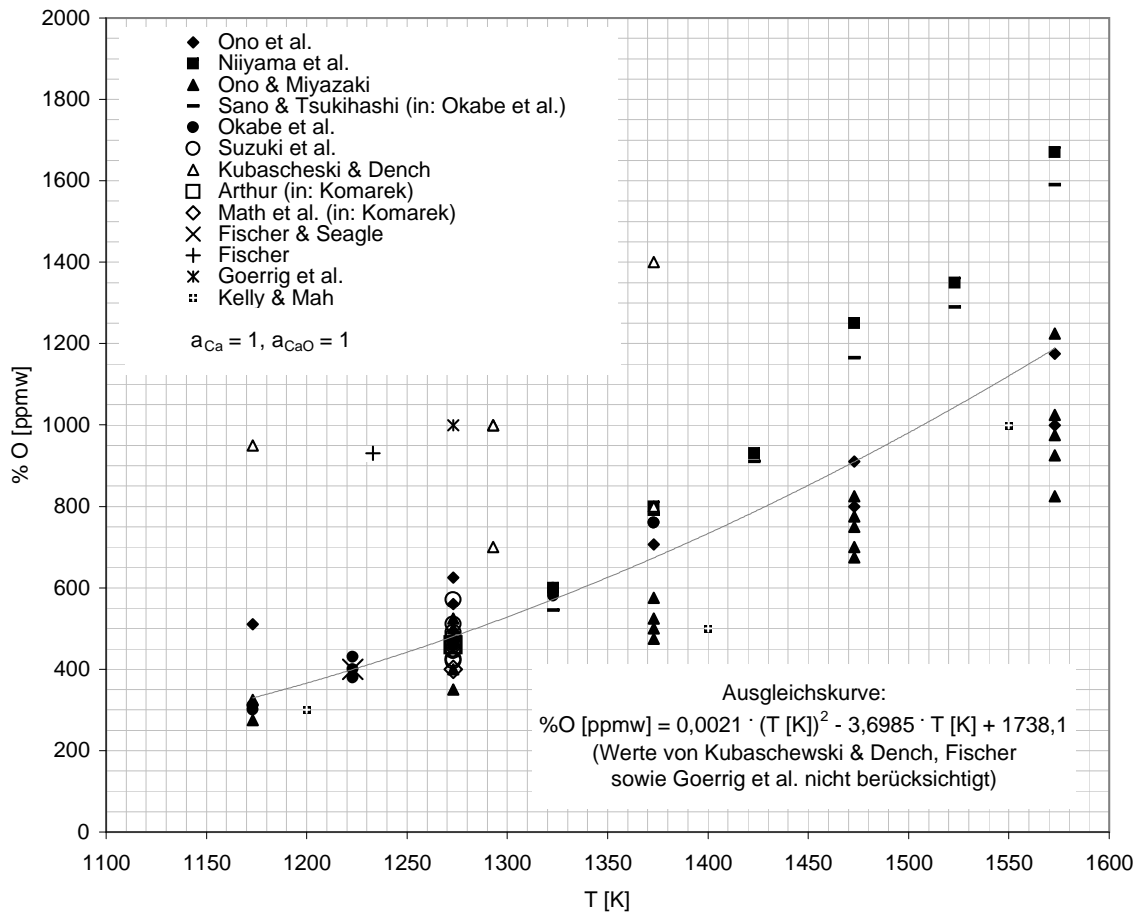


Abbildung 5.1 Sauerstoffgehalt in reinem Titan im Gleichgewicht mit flüssigem Calcium und Calciumoxid (Messdaten: [57, 59, 62, 63, 185, 204–208])

Stattdessen würde eine großtechnische calciothermische Reduktion stets unter CaO-Sättigung, d. h. mit einer CaO-Aktivität gleich Eins ablaufen. Die einzige Möglichkeit, die Reduktion in einer Salzschnmelze zweckmäßig durchführen zu können, besteht darin, das gelöste CaO insitu durch Schmelzflusselektrolyse in das Reduktionsmittel Calcium umzusetzen. Auf diesem Prinzip basiert das in Abschnitt 5.2.2 erläuterte OS-Verfahren. Im Gegensatz zur calciothermischen Reduktion entsteht bei der Calcium-Desoxidation von sauerstoffhaltigem Titan bedeutend weniger zu lösendes CaO, so dass Salzschnmelzen hierbei sinnvoll eingesetzt werden können. Dabei darf allerdings aus oben erläuterten Grund kein CaO-Feuerfest verwendet werden, so dass vornehmlich die Desoxidation von festem Titan bei niedrigen Temperaturen angesprochen ist. In [203, 212, 213] ist die Desoxidation von festem Titan durch eine Ca-CaCl₂-Salzschnmelze auf Sauerstoffgehalte unter 100 ppmw untersucht. In [195] ist das desoxidierende Elektroschlackeumschmelzen von Titan und seinen Legierungen unter Inertgas und Überdruck mit einer Ca-CaF₂-Schlacke im wassergekühlten Kupfertiegel beschrieben.

Neben der Verwendung einer CaO-Lösungsphase kann das Gleichgewicht bei Temperaturen oberhalb des Ca-Verdampfungspunktes dadurch verschoben werden, dass der Ca-Partialdruck erhöht wird, optimalerweise bis hin zur Kondensation von flüssigem Calcium. Dadurch wird ein Abknicken der Ca-CaO-Linie im Stabilitätsdiagramm in **Abb. 2.5** oberhalb des Ca-Verdampfungspunktes unterbunden. Erreichen lässt sich dies durch Verwendung einer ohnehin erforderlichen Inertgasatmosphäre unter Überdruck, zweckmä-

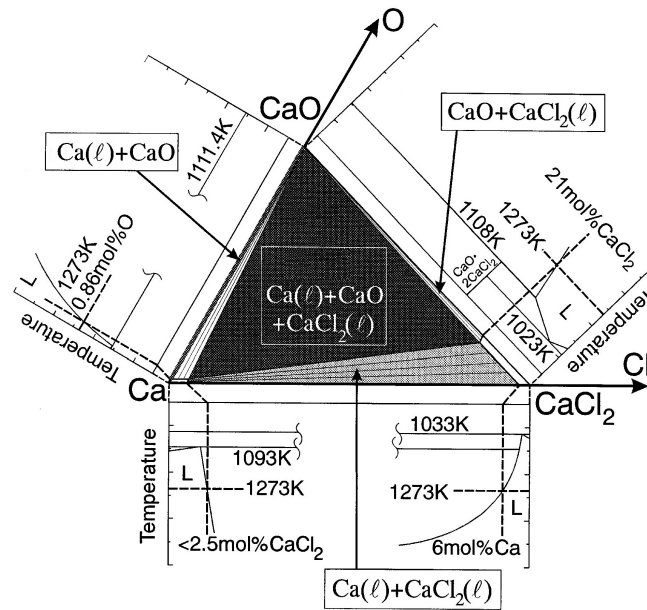


Abbildung 5.2 Isothermer Schnitt des Systems Ca-CaCl₂-CaO bei 1273 K inklusive schematischer Phasendiagramme der binären Randsysteme [204]

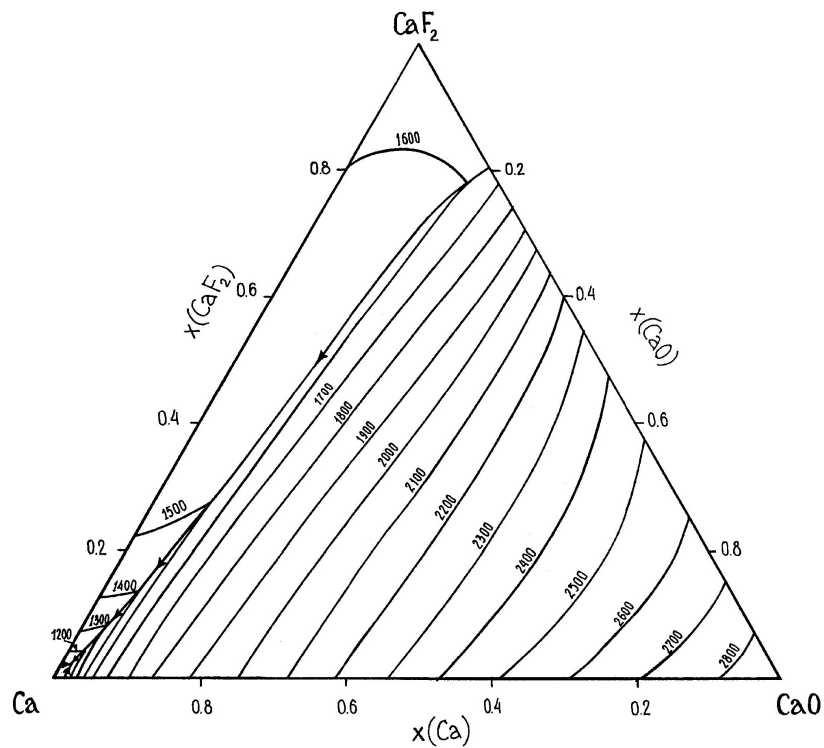


Abbildung 5.3 Berechnete Liquidusfläche des Systems Ca-CaF₂-CaO (Temperaturangaben in K) [214]

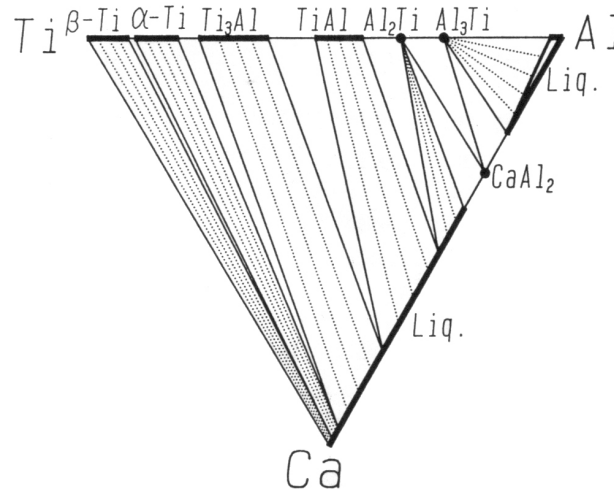


Abbildung 5.4 Isothermer Schnitt des Al-Ca-Ti-Systems bei 1273 K (Skalierung in Molbrüchen) [194]

bigerweise in Kombination mit einer dichten, inerten Topschlacke (beispielsweise $\text{CaF}_2\text{-CaO}$) zur Erzeugung einer Stempelwirkung. Hilfreich ist in diesem Zusammenhang der metallostatistische Druck im Innern der Schmelze, der bei ausreichend großen Schmelzvolumina einen wesentlichen Beitrag leisten kann. Diese Vorgehensweise ist gemäß der Erläuterungen auf Seite 78 unerlässlich, wenn flüssiges Titan mit Calcium desoxidiert und/oder in CaO-Feuerfest gehalten werden soll.

Die Wechselwirkungen zwischen Calcium und Titan sind unwesentlich, so dass eine signifikante Verunreinigung des Titanmetalls ausgeschlossen ist. Intermetallische Verbindungen zwischen Titan und Calcium existieren nicht. Im festen wie flüssigen Zustand weist Titan eine geringe Löslichkeit für Calcium auf [61] und zeigt damit ein ähnliches Verhalten wie das Eisen. Das System Calcium-Titan wird lediglich in einer einzigen Publikation behandelt, gemäß derer die Löslichkeit von Calcium in festem Titan zwischen 50 ppmw bei 1155 K und 200 ppmw bei 1600 K liegt [212, 215]. Nichtsdestotrotz stellen die zahlreichen Arbeiten zur calciothermischen Reduktion von Titanoxiden sowie zur Calcium-Desoxidation von festem und flüssigen Titan, bei denen ausnahmslos geringe Ca-Gehalte im Endprodukt Titanmetall gemessen wurden², zumindest einen qualitativen Beleg für die geringen Wechselwirkungen dar. Das unvollständige Phasendiagramm Ca-Ti ist in **Abb. 4.27** auf Seite 70 und das Ca-O-Löslichkeitsprodukt für Titanbasisschmelzen in **Abb. 4.26** auf Seite 70 gezeigt. Durch Legierungselemente, die Wechselwirkungen mit Calcium eingehen, werden die Wechselwirkungen der jeweiligen Titanlegierung mit Calcium tendenziell verstärkt. Für Aluminium, welches mit Calcium thermodynamisch recht stabile intermetallische Verbindungen bildet, ist dieser Effekt gering, und selbst in den Titanaluminiden Ti_3Al und TiAl ist die Calciumlöslichkeit im Vergleich zu Reintitan nicht merklich erhöht [194, 211]³. **Abb. 5.4** zeigt den isothermen Schnitt des Al-Ca-Ti-Systems bei 1273 K.

Die calciothermische Reduktion von TiO_2 ist deutlich exotherm:

$$\Delta H^0(1000 \text{ K}) = -329 \frac{\text{kJ}}{\text{mol-FU}}, \Delta H^0(2000 \text{ K}) = -624 \frac{\text{kJ}}{\text{mol-FU}} [65]$$

Einerseits kann dadurch externe Heizenergie eingespart oder die Umsetzung eventuell sogar autotherm vonstatten gehen. Andererseits werden eine exakte Temperaturkontrolle und insbesondere die Einhaltung niedriger Temperaturen erschwert. Dem kann gegeb-

² vgl. **Tab. 5.1**

³ vgl. **Tab. 5.1**

nenfalls durch Zugabe inerte Materialien wie CaO , CaF_2 oder CaCl_2 ⁴ als Wärmesenke geeignet werden [18, 50, 216].

5.1.2 Optimierung der Reduktionstemperatur

Gemäß den vorangegangenen Erläuterungen in Abschnitt 5.1.1 verringert sich der Gleichgewichts-Sauerstoffgehalt im Titan mit abnehmender Temperatur. Die Unterschreitung des technischen Grenzgehaltes wird größer, so dass mehr Spielraum für eine Abweichung vom Gleichgewichtszustand sowie eine nie gänzlich zu vermeidende Reoxidation in nachfolgenden Prozessschritten besteht. Aus thermodynamischer Sicht ist folglich eine möglichst niedrige Temperatur zu wählen.

Der Ca-Dampfdruck macht gemäß **Abb. 5.5** bei hohen Temperaturen einen Druckreaktor erforderlich, um unkontrolliertes Verdampfen des Calciums zu unterbinden. Dies spricht ebenfalls für eine möglichst niedrige Reduktionstemperatur.

Aus kinetischen Gründen hingegen ist tendenziell eine möglichst hohe Temperatur anzustreben, wodurch sowohl die Mikrokinetik als auch Transportphänomene beschleunigt werden. In jedem Fall sollte die Temperatur oberhalb des Ca-Schmelzpunktes von 845 °C liegen, damit das Reduktionsmittel als flüssige Phase vorliegt, wodurch sich der Stofftransport und die Verteilung in der Reaktionsmischung verbessern. Wird die Reduktion oberhalb des Ti-Schmelzpunktes durchgeführt, liegt neben dem Calcium auch das Titan als Schmelze vor, was zu den gleichen Vorteilen hinsichtlich der Kinetik und der Homogenität führt wie beim Calcium. Allerdings liegen die beteiligten Oxide (Titanoxide und CaO) auch bei hohen Temperaturen im festen Zustand vor, da sie untereinander keine geeigneten Schmelzphasen bilden und auch kein geeignetes Lösemittel verfügbar ist⁵. Demzufolge geschieht die Reduktion – im Gegensatz zu typischen aluminothermischen Abbränden – in Form einer Flüssig-Fest-Reaktion, wie es auch bei deutlich niedrigeren Temperaturen der Fall ist. Hohe Temperaturen dürften somit hinsichtlich der Kinetik einen gewissen, allerdings begrenzten Vorteil bringen.

Gleiches gilt für die erforderliche Phasentrennung der Reaktionsprodukte in Form von Titanmetall, überschüssigem Calcium und CaO . Oberhalb seines Schmelzpunktes kann das gebildete Titan zu einer Schmelze koagulieren, die allerdings mit dem festen CaO infolge des geringen Dichteunterschiedes ($\rho_{\text{Ti}}(298 \text{ K}) = 4,5 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$, $\rho_{\text{CaO}}(298 \text{ K}) = 3,4 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$) eine recht schwierig zu trennende Suspension bilden dürfte. Im Gegensatz dazu führt die Reduktion unter niedrigen Temperaturen zwar zu einem Reaktionskuchen aus fein verteiltem Titan- und Calciummetall sowie CaO , doch bereitet die Abtrennung des Calciums und seines Oxids durch Laugen mit Wasser und verdünnten wässrigen Säuren keine besonderen Schwierigkeiten. Hinzu kommt, dass sich als Produkt hierbei Titanpulver ergibt. Dessen Verarbeitung durch Pulvermetallurgie zu endabmessungsnahen Bauteilen ist eine interessante Alternative zur konventionellen Verarbeitung durch Schmelzmetallurgie und Umformung, die durch die Feuerfest-Problematik, einen hohen Energieeinsatz und ein vergleichsweise geringes Ausbringen gekennzeichnet ist.

Die Feuerfestproblematik ist bei niedrigen Reduktionstemperaturen erheblich entschärft. Wie bei der konventionellen Titangewinnung können die Reaktoren aus preiswertem, robustem und gut zu verarbeitendem Edelstahl oder aus Titan gefertigt werden. Bei hohen Temperaturen kommt gemäß Abschnitt 6 ausschließlich CaO als Feuerfest in Betracht, das in seiner Herstellung und Handhabung weniger attraktiv ist als die zuvor genannten metallischen Werkstoffe.

Insgesamt ist es somit von Vorteil, die calciothermische Reduktion bei niedrigen Temperaturen oberhalb des Schmelzpunktes von Calcium, aber deutlich unterhalb desjenigen von

⁴ siehe Seite 86

⁵ siehe Seite 79

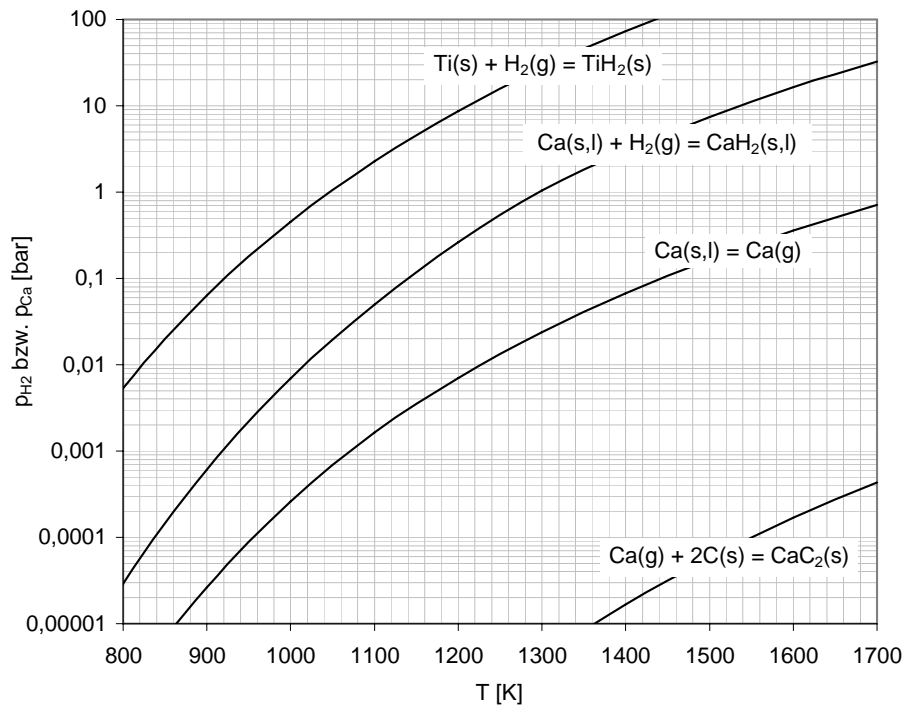


Abbildung 5.5 Temperaturabhängigkeit des H_2 - bzw. Ca -Dampfdruckes über TiH_2 , CaH_2 , Ca und CaC_2 unter Annahme reiner kondensierter Phasen nach Daten aus [65] (TiH_2 , CaH_2 und Ca) sowie [217] (CaC_2)

Titan zu betreiben. Ein sinnvoller Bereich liegt zwischen 900 und 1300 °C.

5.1.3 Kinetik

Bei einer metallothermischen Umsetzung unter derart niedrigen Temperaturen zwischen überwiegend festen Reaktionspartnern muss der Kinetik besonderer Aufmerksamkeit geschenkt werden. Es wird festes Titanoxid durch flüssiges Calcium zu festem Titan und festem CaO reduziert. Das Reaktionsprodukt CaO bildet um die verbleibende, sauerstoffhaltige Titanphase eine Schicht, die den weiteren direkten Zutritt von flüssigem Calcium unterbindet. Damit die Reduktion fortlaufen kann, muss entweder Calcium durch die CaO -Schale nach innen zur Titanphase oder Sauerstoff durch die Produktschicht nach außen zum Calcium transportiert werden. Ist die CaO -Schale dicht und geschlossen, erfolgt der Stofftransport in ihr durch verhältnismäßig langsame Festkörperdiffusion. Weist sie hingegen Poren und/oder Risse auf, kann das Calcium aufgrund seines bei relevanten Temperaturen recht hohen Dampfdruckes (**Abb. 5.5**) auch über die Gasphase transportiert werden kann [218]. Gleiches gilt für den Sauerstoff, falls Wasserstoff im Gas vorhanden ist: H_2 diffundiert durch die CaO -Schale nach innen zur Ti-CaO -Grenzfläche und als H_2O wieder nach außen, um dort verfügbares Calcium zum CaO zu oxidieren und dadurch selbst zum H_2 regeneriert zu werden. Bedingt durch den extrem niedrigen H_2O -Gleichgewichtspartialdruck im Gasgemisch dürfte diese Form des Sauerstofftransportes allerdings keine wesentliche Rolle spielen. Die treibende Kraft für den Transport des Calciums bzw. Sauerstoffs durch die CaO -Schale mittels Festkörper- oder Gasdiffusion ist der Gradient des jeweiligen chemischen Potentials. Folglich lassen sich die diffusiven Stoffströme bei gegebener Potentialdifferenz durch eine Verkürzung der Diffusionslänge erhöhen. Je kleiner die Titanoxidpartikel sind, desto dünner ist die sie umgebende CaO -Schicht bei vollständiger Durchreduktion. Daher ist fein gemahlenes Titanoxid mit einer möglichst geringen Partikelgröße zu verwenden. Durch eine geringe Partikelgröße vergrößert sich darüber hinaus die verfügbare Oberfläche, was dem Stoff- und Wärmetransport ebenso zugute kommt

wie der chemischen Kinetik.

Stofftransport geschieht nicht nur in der CaO-Schale, sondern auch in der Titanphase, wo Sauerstoff nach außen zur Ti-CaO-Phasengrenze diffundiert. Die Titanphase repräsentiert im Frühstadium der Reduktion einen isothermen Schnitt durch das Ti-TiO₂-Phasendiagramm, d. h. sie besteht infolge des nach außen abfallenden Sauerstoffpotentials aus verschiedenen Titanoxiden sowie metallischem Titan; gegen Ende der Umsetzung hingegen ist sie vollends metallisch mit einem entsprechenden Gradient des Gehaltes an gelöstem Sauerstoff. Neben dem Stofftransport durch die CaO-Schale oder der Phasengrenzreaktion kann auch die Festkörperdiffusion in der Titanphase geschwindigkeitsbestimmend werden. Dies gilt insbesondere für Titanaluminide, in denen der Diffusionskoeffizient von Sauerstoff deutlich niedriger liegt [194] als in Reintitan [186, 219].

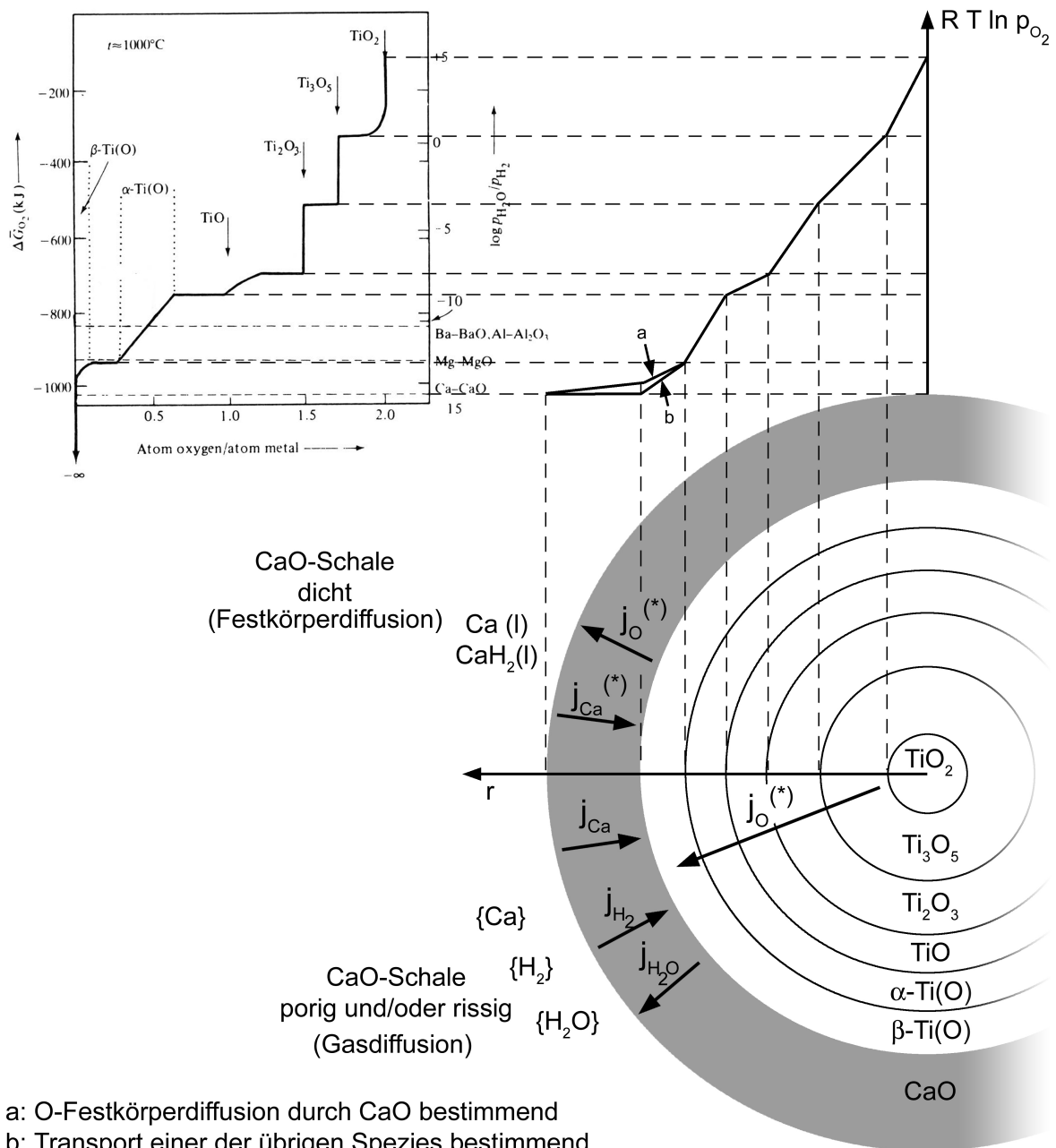
Abb. 5.6 zeigt die verschiedenen, grundsätzlich möglichen Mechanismen des Stofftransportes anhand eines schematischen Modells. In [185] wird die Sauerstoffdiffusion im festen Titan, vor allem aber der Transport des Calciums durch das CaO als geschwindigkeitsbestimmender Teilschritt genannt.

Eine effektive Maßnahme zur Verbesserung der Kinetik ist die Zugabe eines inerten Lösemittels für das anfallende CaO. Auf diese Weise wird die Entstehung einer geschlossenen CaO-Produktschicht vermieden, so dass das Reduktionsmittel Calcium weiterhin in direktem Kontakt zur Titanphase steht. Gemäß vorangegangener Erläuterungen in Abschnitt 5.1.1 kommt bei niedrigen Temperaturen vornehmlich CaCl₂ als derartiges Lösemittel in Betracht. Dadurch liegt eine Ca-CaCl₂-CaO-Salzschnmelze als zusätzliche Phase im Reaktionssystem vor. Aus wirtschaftlichen und energetischen Gründen kann allerdings gemäß Abschnitt 5.1.1 nicht soviel CaCl₂ eingesetzt werden, dass sämtliches CaO gelöst wird. Daher dürfte ein CaCl₂-Zusatz seine Funktion als CaO-Lösemittel hauptsächlich im Frühstadium des Reduktionsprozesses entfalten, wenn es noch nicht an CaO gesättigt ist. Dadurch wird eine frühzeitige Bildung der CaO-Produktschicht verhindert, und die Reaktion kann zunächst ungehindert fortschreiten.

5.1.4 Homogenität

Eine weitere Herausforderung bei der calciothermischen Reduktion unter niedrigen Temperaturen liegt darin, eine hinreichende Homogenität der Umsetzung über die gesamte Reaktionsmasse sicherzustellen. Nur wenn die Reaktion an allen Stellen gleichermaßen möglichst nahe bis an das thermodynamische Gleichgewicht ablaufen kann, lässt sich ein ausreichend reines Titanmetall erzeugen. Daraus ergeben sich hohe Anforderungen bei der Herstellung der Reaktionsmischung.

Wesentlich für eine gute Homogenität ist eine möglichst geringere Partikelgröße der festen Einsatzstoffe. Titanoxide sind spröde und lassen sich sehr fein vermahlen, wie es Stand der Technik bei der industriellen Erzeugung von Weißpigmenten ist. Im Gegensatz dazu lässt sich Calciummetall aufgrund seiner Zähigkeit nicht auf geringe Partikelgrößen vermahlen. Es wird daher zumeist in Form recht grober Späne oder Granalien eingesetzt. Durch Hydrierung in einem vorgeschalteten Prozessschritt kann es aber in sprödes CaH₂ mit hoher Mahlfähigkeit überführt werden. Eine Mischung aus fein gemahlenem CaH₂ und Titanoxid in loser, pelletierter oder brikettierter Form bietet optimale Voraussetzungen für eine vollständige, homogene Reduktion und begünstigt darüber hinaus gemäß Abschnitt 5.1.3 die Kinetik. Entsprechend haben Laborversuche zur calciothermischen Reduktion von TiO₂ bei 1273 K gezeigt, dass der Sauerstoffgehalt im Titan bei Verwendung von pulverisiertem CaH₂ (700 ppmw) näher am Gleichgewichtswert (500 ppmw) liegt als bei flüssigem Calcium (1000 ppmw) oder Calciumdampf (2000 ppmw) [185]. Gleiches wurde bei der Herstellung von TiAl- und Ti₃Al-Pulvern durch calciothermische Koreduktion der Oxide bei 1123 bis 1373 K festgestellt [211]. Laut [220] ist CaH₂ als Reduktionsmittel dem metal-



- a: O-Festkörperdiffusion durch CaO bestimmend
 b: Transport einer der übrigen Spezies bestimmend
 (*): Nettostoffstrom aus ionischen Teilstoffströmen

Abbildung 5.6 Schematisches Modell möglicher Stofftransportmechanismen und qualitativer Verlauf des Sauerstoffpotentials bei der calciothermischen Reduktion von TiO_2 unter CaO-Sättigung bei 1000 °C (Magnéli-Phasen $\text{Ti}_n\text{O}_{2-n}$ mit $n = 4$ bis 10 unberücksichtigt; p_{O_2} -Verlauf: [172])

lischen Calcium vorzuziehen, da es sich im Gegensatz zu letzterem leicht zerkleinern lässt und unempfindlich gegen eine vorzeitige Oxidation an Luft mit entsprechenden Metallverlusten ist. Zudem könne der erforderliche Überschuss an Reduktionsmittel sowie die Menge an Laugemittel durch Verwendung von CaH_2 verringert werden. Bei relevanten Reduktionstemperaturen dissoziiert das CaH_2 vollständig in metallisches Calcium und Wasserstoff, wenn der Wasserstoff durch Ausspülen oder Absaugen entfernt und sein Partialdruck den in **Abb. 5.5** gegebenen Gleichgewichtswert über kondensiertem CaH_2 unterschreitet. In diesem Fall besteht aus thermodynamischer Sicht kein Unterschied zwischen den beiden Reduktionsmitteln Calciummetall und CaH_2 . Wenn hingegen der freiwerdende Wasserstoff im Reaktionsraum verbleibt, um als Schutzgas zu fungieren, und sein Partialdruck dabei den angesprochenen Gleichgewichtswert überschreitet, bleibt das CaH_2 erhalten und übt seine reduzierende Wirkung als Verbindung mit abgesenkter Ca-Aktivität in direktem Kontakt mit dem Titanoxid aus, wobei es oberhalb von 816 °C als Schmelze vorliegt.

Neben einer möglichst hohen Feinheit und innigen Vermischung der Einsatzstoffe muss zudem allorts in der Reaktionsmischung ein genügender Überschuss des Reduktionsmittels Calcium bzw. CaH_2 vorliegen. Infolge seines gemäß **Abb. 5.5** recht hohen Dampfdruckes verteilt sich das Calcium in begrenztem Maße auch über die Gasphase [218].

Sintererscheinungen während des Reduktionsvorganges beeinträchtigen die Homogenität der Umsetzung merklich. Durch Versintern von benachbarten Titanpartikeln können lokale Bereiche der Reaktionsmischung vom Reduktionsmittel Calcium abgetrennt und infolgedessen nicht vollständig ausreduziert werden. Auf gleiche Weise kann CaO vollständig von Titanmetall umschlossen werden, so dass es im nachfolgenden Laugeschritt nicht entfernt wird und als Einschluss im Metall verbleibt. Derartige Sintererscheinungen lassen sich zum einen durch Begrenzung der Temperatur erreichen. In [185] werden dazu Temperaturen unterhalb von 1300 K vorgeschlagen. Ebenso förderlich sind inerte Additive, welche die Reaktionsmasse „chemisch auflockern“, d. h. zwischen den entstehenden Titanpartikeln liegen und deren direkten Kontakt somit vermeiden. Derartige Zusätze wirken zudem als Wärmesenken und verringern somit die Gefahr lokaler Temperaturerhöhungen infolge der ausgeprägten Exothermie⁶. Mögliche Additive sind CaO [185] oder CaCl_2 , wobei letzteres zusätzlich die zuvor beschriebene Funktion als CaO-Lösemittel erfüllt. Darüber hinaus verhindert der Zusatz von CaCl_2 bzw. einer BaCl_2 - CaCl_2 -Mischung die Bildung schwer reduzierbarer Calciumtitanate (CaO-TiO_x -Mischoxide mit abgesenkter TiO_x -Aktivität) und erleichtert den anschließenden Laugevorgang [50, 216, 221]. Über die positive Wirkung eines CaCl_2 -Zusatzes, u. a. auf die Größe und Gestalt der Titanpartikel, wird auch in [222, 223] sowie in [208] berichtet.

5.1.5 Titanhydrid als alternatives Reduktionsprodukt

Alternativ zum metallischen Titan kann als Produkt der calciothermischen Reduktion auch Titanhydrid TiH_2 erzeugt werden. Dieses ist weit weniger anfällig gegen Reoxidation bei der anschließenden Handhabung an Luft und vor allem beim Laugen [18, 218]. Dadurch lassen sich selbst bei sehr feinem Pulver niedrige Sauerstoffgehalte erreichen und auch höher konzentrierte Säuren als Laugemittel einsetzen [224]. Zudem bietet TiH_2 signifikante Vorteile bei der pulvermetallurgischen Verarbeitung: Es lässt sich gut vermahlen und eignet sich besser zur Fertigung von Sinterteilen als metallisches Titan, da durch Abspaltung des Wasserstoffs beim Vakuumsintern frische, hochreaktive Partikeloberflächen entstehen [218]. Auch bei der calciothermischen Reduktion selbst kann die TiH_2 -Bildung durch Absenkung der Ti-Aktivität aus thermodynamischer Sicht vorteilhaft sein. Der wesentliche Nachteil liegt in der Notwendigkeit, das hydrierte Titan später möglichst vollständig vom Wasserstoff zu befreien.

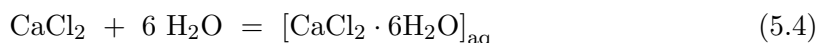
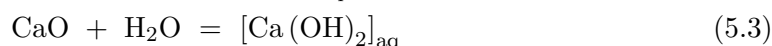
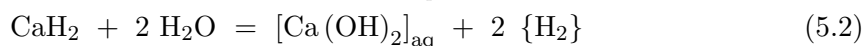
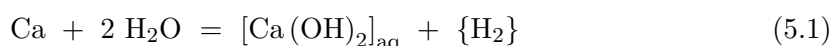
⁶ siehe Seite 83

Die TiH_2 -Bildung geschieht insitu durch Umsetzung des entstandenen Titanmetalls mit Wasserstoff, welcher einer externen Quelle oder der thermischen Dissoziation von CaH_2 entstammt. Der für eine Hydrierung erforderliche Partialdruck des Wasserstoffs verringert sich gemäß **Abb. 5.5** mit fallender Temperatur, beispielsweise auf ca. 1,5 bar bei 800 °C bzw. ca. 0,3 bar bei 700 °C. Es scheint daher sinnvoll, zunächst die Reduktion bei höheren Temperaturen zwischen 900 und 1300 °C⁷ durchzuführen, um anschließend in einem zweiten Schritt oder während des Abkühlens bei 600 bis 900 °C das erzeugte Titanmetall zu hydrieren. Die Kinetik der Hydrierung verbessert sich dabei mit steigender Temperatur [224]. Da die Hydrierung ausgeprägt exotherm ist, könnte sie autotherm durchgeführt werden, indem nach Beendigung der Reduktionsstufe die Beheizung des Reaktors gestoppt wird und die infolge freiwerdender Hydrierungswärme verlangsamte Abkühlphase beginnt. Wasserstoff lässt sich aus Titanpulver nahezu vollständig entfernen. Durch Vakuumsintern und -glühen kann sein Gehalt auf unter 10 ppmw abgesenkt werden [209]. Gemäß **Abb. 5.5** erhöht sich der Partialdruck des Wasserstoffs, der zur TiH_2 -Zersetzung unterschritten werden muss, mit steigender Temperatur. Dabei muss berücksichtigt werden, dass zur vollständigen Entfernung des in Lösung befindlichen Wasserstoffs deutlich niedrigere Wasserstoffpartialdrücke eingestellt werden müssen als die angegebenen Werte, welche für die stöchiometrische Verbindung TiH_2 gelten. Da sich außerdem die Kinetik der Dehydrierung mit steigender Temperatur verbessern dürfte, sollte die Dehydrierung bei einer möglichst hohen Temperatur stattfinden. Demzufolge bietet es sich an, die notwendige Dehydrierung des Pulvers mit seiner Formgebung durch Vakuumsintern zu kombinieren. Bei 800 °C und 10^{-7} bar beispielsweise lässt sich der Wasserstoffgehalt auf 10 ppmw absenken [225]. Sollen hingegen Sintererscheinungen vermieden werden, um nach der Dehydrierung ein Pulver anstelle eines Sinterkörpers zu erhalten, muss eine niedrigere Dehydrierungstemperatur und entsprechend ein besseres Vakuum und eine längere Dehydrierdauer gewählt werden. Diesbezüglich werden Temperaturen von 600 bis 650 °C und als weitere Maßnahme der Zusatz von inerten Sinterinhibitoren wie CaO oder NaCl vorgeschlagen [225]. Der kommerziell betriebene HDH-PROZESS (*Hydrogenation-Dehydrogenation*) zur Herstellung von Titanpulver aus Schwamm belegt, dass TiH_2 -Pulver im technischen Maßstab zu hinreichend reinem Titan dehydriert werden kann.

5.1.6 Trennung der Reaktionsprodukte

Die Reaktionsmischung enthält nach der calciothermischen Reduktion neben dem Titanmetall bzw. -hydrid noch das Reduktionsprodukt CaO, überschüssiges Calciummetall bzw. -hydrid sowie ggf. das Additiv CaCl_2 . Dieser komplexe Reaktionskuchen von hohem Vermischungsgrad muss derart nachbehandelt werden, dass das Titanmetall bzw. -hydrid als Zielprodukt unter möglichst geringem Verlusten und Verunreinigungen von den restlichen Bestandteilen getrennt wird.

Dies lässt sich technisch einfach und kostengünstig durch Laugen mit Wasser und verdünnten wässrigen Säuren (vornehmlich HCl, CH_3COOH , NH_4Cl) bei niedrigen Temperaturen bewerkstelligen [185, 207, 222, 223, 226]. Sowohl Calcium als auch sein Hydrid, Oxid, und Chlorid reagieren mit Wasser:



⁷ siehe Seite 5.1.2

Tabelle 5.2 Chemische Analyse von Titanpulver aus der großtechnischen calciothermischen Direktreduktion mit CaH_2 [236]; Angaben in Gew.-%

Fe	Si	Ca	C	N	H	O	Cl
0,11	0,05	0,04	0,03	0,06	0,34	0,19	0,002

Die Wirkung der jeweiligen Säure kann entweder als direkte Reaktion mit dem Calcium und seinen Verbindungen analog der Reaktionsgleichungen (5.1) bis (5.4) oder als Verschiebung des $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Auflösungsgleichgewichtes durch Erniedrigung des pH-Wertes der Lauge interpretiert werden.

Die Herausforderung bei der Laugung liegt darin, das Calcium und seine Verbindungen möglichst vollständig zu entfernen und zugleich den Angriff auf das Titanmetall bzw. -hydrid möglichst zu unterbinden. Die Auflösung von Titanmetall in Säuren verstärkt sich mit sinkendem pH-Wert und steigender Temperatur und kann durch Inhibitoren wie Salpetersäure oder andere Nitrate eingeschränkt werden [226]. Die Reoxidation des Titans erhöht sich ebenso wie seine Wasserstoffaufnahme mit zunehmender Temperatur. Folglich sollte die Laugung mit einer möglichst gering konzentrierten Säure bei einer möglichst niedrigen Temperatur durchgeführt werden. Die Laugereaktionen sind ausgeprägt exotherm, so dass zur Temperaturbegrenzung eine Kühlung erforderlich sein dürfte. Gängige Laugungstemperaturen liegen unterhalb von 60 °C [216, 226].

Weiterhin lässt sich metallisches Calcium gut beim Umschmelzen des Titans durch Vakuum-Destillation entfernen, wobei allerdings kein CaO-Feuerfest verwendet werden darf, da andernfalls Calcium durch Störung des CaO-Auflösungsgleichgewichtes nachgeliefert und das Feuerfest schnell verschleifen würde.

5.1.7 Stand der Forschung und Technik

Die Erzeugung von Titanmetall durch calciothermische Direktreduktion von Titanoxiden bzw. Calcium-Desoxidation von sauerstoffhaltigem Titanmetall ist in zahlreichen Veröffentlichungen und Patenten behandelt [33, 50, 57, 59, 62, 63, 185, 186, 189, 194, 195, 203–208, 210–213, 216, 218, 220, 222–225, 227–235].

Auch im großtechnischen Maßstab wurde bereits gebrauchsfähiges Titan durch Reduktion bzw. Desoxidation mit Calciummetall oder -hydrid hergestellt.

In der ehemaligen Sowjetunion wurde Titanpulver in einem als HYDRIMET- oder MHR-VERFAHREN bezeichneten Prozess durch Reduktion von TiO_2 mit CaH_2 industriell hergestellt. Diese Gewinnungsrouten konnten sich auf dem freien Markt nicht behaupten [37], wofür vor allem die hohen Kosten des CaH_2 verantwortlich sein dürften. Gegenwärtig werden wieder Pulver aus Titan und Titanlegierungen auf diesem Wege in Russland hergestellt [209, 236, 237]. Die Reduktion geschieht bei 1100 bis 1200 °C. Die chemische Analyse des gewonnenen Metalls ist **Tab. 5.2** zu entnehmen. Der recht hohe Sauerstoffgehalt von etwa 2000 ppmw wird bewusst eingestellt, um eine geringfügige Passivierung des entzündlichen Pulvers zu bewirken; er kann bei Bedarf auf unter 1000 ppmw abgesenkt werden. Der gelöste Wasserstoff verbessert das Sinterverhalten des Pulvers deutlich und wird beim Vakuumsintern auf einen Restgehalt von etwa 10 ppmw verringert. Die Kosten für derart erzeugtes Pulver lagen im Jahr 2000 bei unter 20 $\frac{\text{EUR}}{\text{kg}}$.

Auf Grundlage eines Patentes [207] wurde bei einem Schwammproduzenten die Calcium-Desoxidation von Titanschrotten bis in den Tonnen-Maßstab entwickelt [206]. In konventionellen Reaktoren für die magnesiothermische TiCl_4 -Reduktion nach dem KROLL-Verfahren wurden sauerstoffhaltige Drehspäne aus Reintitan und Titanlegierungen zusammen mit Calciummetall unter Argon über 4 bis 12 h auf 900 bis 950 °C erhitzt. Der

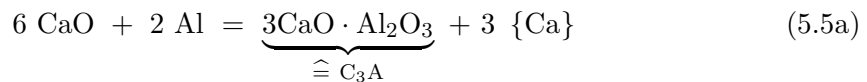
zusammengesinterte Reaktionskuchen wurde anschließend nach Abkühlung zerkleinert und zwecks Entfernung von CaO und überschüssigem Calcium in verdünnter wässriger Salzsäure gelaugt. Der Sauerstoffgehalt des desoxidierten Metalls lag stets deutlich unter 1000 ppmw, typischerweise bei rund 400 bis 800 ppmw, während der maximale Calciumgehalt 450 ppmw betrug. Das so erzeugte Metall wurde unter Verdampfung des Calciums im Elektronenstrahl-ofen umgeschmolzen. Das resultierende Vormaterial unterschied sich in seinen Eigenschaften nicht merklich von konventionell aus Titanschwamm erschmolzenen Erzeugnissen. Das Verfahren konnte nicht fortgeführt werden, da die gesamte Schwammproduktion in besagtem Werk geschlossen wurde.

5.2 Gewinnung von Calcium und Calciumhydrid

5.2.1 Konventionelle Verfahren

Das wesentliche Hindernis für die großtechnische Anwendung der calciothermische Direktreduktion von Titanoxiden ist der hohe Preis für das Reduktionsmittel Calciummetall von etwa 5 bis 8 $\frac{\text{EUR}}{\text{kg}}$ (Stand: September 2008) [238, 239]. Obwohl der Rohstoff Kalkstein in großen Mengen und hoher Reinheit zu geringen Preisen verfügbar ist, bedingt die aufwendige Reduktion und Raffination zum Calciummetall dessen hohe Kosten.

Gewonnen wird Calcium gegenwärtig hauptsächlich auf pyrometallurgischem Wege durch aluminothermische Reduktion von Branntkalk unter Vakuum. Das entstehende Calcium dampft ab und wird kondensiert, während in der Schüttung feste Kalkaluminat zurückbleiben. Die Thermodynamik erfordert dabei hohe Temperaturen und niedrige Drücke. Im industriellen Herstellungsprozess werden Briketts aus Branntkalk und Aluminiumpulver in Retorten bei ca. 1200 °C und weniger als 10^{-4} bar erhitzt und unter geringen Umsatzgeschwindigkeiten in Calcium überführt [240, 241]. Wird mit ausreichendem Kalküberschuss gearbeitet, ergibt sich folgender Partialdruck des Calciums:



$$\frac{a_{\text{C}_3\text{A}} \cdot p_{\text{Ca}}^3}{a_{\text{CaO}}^6 \cdot a_{\text{Al}}^2} = \exp \left(- \frac{\Delta G_{(5.5a)}^0}{R \cdot T} \right) \quad (5.5b)$$

$$a_{\text{C}_3\text{A}} = 1; \quad a_{\text{CaO}} = 1; \quad a_{\text{Al}} = 1;$$

$$T = 1437 \text{ K}; \quad \Delta G_{(5.5a)}^0(1473 \text{ K}) = 243023 \frac{\text{J}}{\text{mol-FU}} \quad [65]$$

$$\Rightarrow p_{\text{Ca}} = 0,0013 \text{ bar}$$

Bei geringerem Kalküberschuss bilden sich Kalkaluminat mit einem höheren Al_2O_3 -Anteil und damit einer höheren Al_2O_3 -Aktivität, beispielsweise $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ (CA) oder $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ (CA_2). In diesem Fall ist der Ca-Partialdruck noch geringer als nach Gleichung (5.5b) berechnet.

Mögliche Ursachen für die geringen Raum-Zeit-Ausbeuten sind:

- Geringe Stoffstromdichte des Calciumdampfes bedingt durch:
 - niedriger Ca-Partialdruck; infolgedessen geringe konvektive Stoffstromdichte ($j_i^{\text{konv}} = v \cdot c_i = v \cdot \frac{p_i}{R \cdot T}$)
 - geringe Querschnittsfläche des integralen Strömungskanals infolge begrenzter Porigkeit der Briketts

- Langsamer Wärmetransport von der externen Wärmequelle in die Reaktionsmischung mittels Wärmeleitung durch die Reaktorwand und porige Metall-Metalloxid-Briketts; infolgedessen langsame endotherme Reaktion (5.5a)
 $(\Delta H_{(5.5a)}(1473\text{ K}) = 691 \frac{\text{kJ}}{\text{mol-FU}} [65])$
- Langsamer Stofftransport mittels Festkörperdiffusion durch die Produktschicht aus Al_2O_3 bzw. verschiedenen Kalkaluminaten, die sich im Laufe der Umsetzung um ein CaO-Partikel bildet und den direkten Zutritt des flüssigen Aluminiums zum CaO verhindert

Die hohen Kosten des Verfahrens resultieren aus der Verwendung von teurem Aluminumpulver als Reduktionsmittel sowie dem Energiebedarf für die Beheizung und Vakuumerzeugung während der lang dauernden Umsetzung. Zudem ist die diskontinuierliche Prozessführung mit geringen Chargengrößen ebenso wie die Brikettherstellung arbeitsaufwendig. Hinzu kommt, dass das gewonnene Calcium zumeist in einem zusätzlichen Raffinationsschritt umdestilliert werden muss, um Verunreinigungen insbesondere an Stickstoff weiter zu verringern⁸.

Auch die früher vorherrschende Calciumherzeugung durch Schmelzflusselektrolyse von Calciumchlorid ist mit Schwierigkeiten verbunden [240, 242]. Zunächst muss gänzlich wasserfreies Calciumchlorid erzeugt werden. Das kathodisch abgeschiedene Calcium löst sich in seinem als Elektrolyt fungierenden Salz und rekombiniert an der Anode mit dem dort entstehenden Chlor zu CaCl_2 , was die Stromausbeute erheblich verringert. Aufgrund des Dichteverhältnisses schwimmt das flüssige Calcium auf dem Elektrolyt und reagiert infolge seines sehr unedlen Charakters heftig mit dem Sauer- und Stickstoff der Atmosphäre, da sich im Gegensatz zur Schmelzflusselektrolyse des Magnesiums keine dichte Oxidhaut auf der Oberfläche bildet. Diese Umstände machen den Einsatz einer stählernen Berührungskathode erforderlich, die langsam vertikal aus dem Bad gezogen wird, so dass abgeschiedenes Calcium sofort erstarrt. Der sich so aufbauende Calciumstab ist von der Atmosphäre durch eine Umhüllung aus erstarrtem CaCl_2 abgeschirmt. Diese Arbeitsweise setzt zur Balancierung des thermischen Gleichgewichts eine sorgfältige Kontrolle der Temperatur und der Kathodenbewegung voraus. Zur Entfernung des CaCl_2 muss der erzeugte Kathodenstab anschließend unter Schutzgas umgeschmolzen werden. Die schmelzflusselektrolytische Calciumgewinnung ist mit einem sehr hohen Energiebedarf behaftet.

Die industrielle Herstellung von Calciumhydrid CaH_2 erfolgt heutzutage durch Hydrierung von metallischem Calcium bei etwa 400 °C und 1 bar Wasserstoffdruck [243]. Das Hydrid ist demzufolge noch teurer als das Metall.

Die Weltjahresproduktion an Calciummetall beträgt lediglich rund 20 Tsd. Tonnen und wird von einer kleinen Zahl an Betrieben geleistet [241]. Die entsprechenden Produktionsprozesse dürften demzufolge noch ein beträchtliches Optimierungspotential besitzen.

5.2.2 Alternative Verfahren

Da Calcium ebenso wie sein Hydrid gemäß Abschnitt 5.1 ein in vielerlei Hinsicht vorzüglich geeignetes Reduktionsmittel für Titanoxide darstellt, lohnt die Suche nach alternativen, kostengünstigeren Gewinnungsverfahren.

⁸ siehe **Tab. 5.5** auf Seite 115

Eine Kombination der Calciumgewinnung mit der calciothermischen Reduktion von Titanoxiden zwecks Einsparung von Verfahrensstufen und Heizenergie ist prinzipiell möglich. Bei dem zuvor beschriebenen pyrometallurgischen Verfahren kann der erzeugte Calciumdampf durch eine Schüttung aus Titanoxid geleitet werden. Infolge des geringen Ca-Partialdruckes dürfte die reduzierende Wirkung allerdings nicht ausreichend sein. Zudem werden Verunreinigungen zusammen mit dem Calciumdampf über die Gasphase zum entstehenden Titanmetall transportiert.

Sinnvoller erscheint es daher, die destillative Raffination des Rohcalciums mit der calciothermischen Reduktion des Titanoxids zu kombinieren. Auf diesem Prinzip beruht der PREFORM-REDUCTION-PROZESS⁹, der Gegenstand aktueller Forschungsbemühungen ist. Das Verfahren benötigt allerdings teures Calcium als Einsatzstoff. Bei der schmelzflusselektrolytischen Calciumgewinnung kann das kathodisch abgeschiedene Calciummetall insitu als Reduktionsmittel für Titanoxide verwendet werden. Zu diesem Zweck wird das Titanoxid in unmittelbarer Nähe zur Kathode im Elektrolyt platziert. Das entstehende Calcium setzt sich am Titanoxid sofort zu CaO um, so dass die in Abschnitt 5.2.1 beschriebenen Probleme der konventionellen schmelzflusselektrolytischen Calciumgewinnung vermieden werden. Das Reduktionsprodukt CaO löst sich im CaCl₂-Elektrolyt. Es wird an der Kathode erneut zu Calcium sowie an der Graphitanode zu CO umgesetzt. Dieses Verfahren wird gegenwärtig als so genannter OS-PROZESS entwickelt [39, 244], leidet allerdings an einer geringen Raum-Zeit-Ausbeute, einer komplexen Verfahrenstechnik sowie Verunreinigungen des Titanmetalls aus der Graphitanode. Die Kombination aus Calcium-Desoxidation von Titan in CaCl₂ und schmelzflusselektrolytischer Calciumgewinnung wurde bereits in [227] vorgeschlagen.

Die carbothermische Reduktion von CaO gelingt nur bei hohen Temperaturen und führt zur Bildung von Calciumcarbid CaC₂. Dieses eignet sich nicht als Reduktionsmittel, da anstelle von metallischem Titan das thermodynamisch stabile Titancarbid bzw. -oxicarbid entsteht [245, 246]. Die Reduktion von Calciumoxid mit Wasserstoff ist gemäß **Abb. 2.5** auf Seite 10 aufgrund des extrem niedrigen H₂O-Partialdruckes im Gleichgewicht und folglich einer sehr geringen Gasausnutzung selbst bei hohen Temperaturen nicht möglich.

CaO lässt sich durch Aluminium oder Magnesium unter Wasserstoff zu CaH₂ reduzieren [247, 248]. Da durch Bildung des Hydrids die Aktivität des primären Reduktionsproduktes Calcium herabgesetzt wird, lassen sich Metalle als Reduktionsmittel für CaO verwenden, die dazu unter Standardbedingungen nicht geeignet sind. Auch die Bildung von Kalkaluminaten mit abgesenkter Al₂O₃-Aktivität wirkt sich reduktionsfördernd aus. Aus wirtschaftlicher Sicht ist die Verwendung von Aluminium interessanter als der Einsatz von Magnesium. Unter der Annahme, dass der Prozess mit Al-Unterschuss geführt wird und die Bildung von Mischoxiden über Festkörperreaktionen ausreichend schnell abläuft, setzt sich das entstehende Al₂O₃ mit überschüssigem Kalk gemäß dem Phasendiagramm Al₂O₃-CaO zum Kalkaluminat 3CaO · Al₂O₃ um:



Händische Berechnungen nach Daten aus [65] haben ergeben, dass der zur CaH₂-Bildung nach Gleichung (5.6) mindestens vorherrschende H₂-Partialdruck bei 800 K etwa 0,4 bar, bei 1000 K hingegen bereits ca. 11 bar beträgt. Bei niedrigen Temperaturen dürfte die Umsetzung folglich unter technisch zugänglichen Drücken möglich, die Kinetik allerdings langsam sein. Bei Verwendung von Magnesium liegen die erforderlichen Wasserstoffdrücke deutlich niedriger. Ungeklärt ist die Frage nach der erforderlichen Trennung der festen

⁹ siehe Abschnitt 5.2.3.3

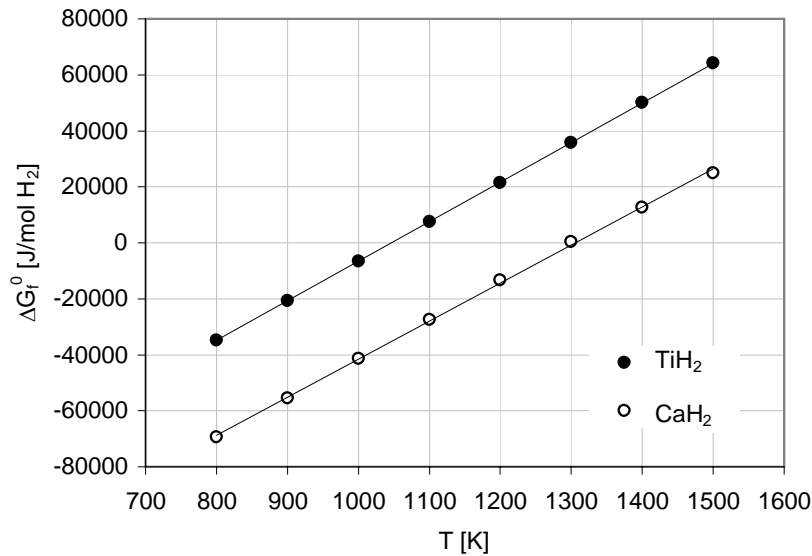
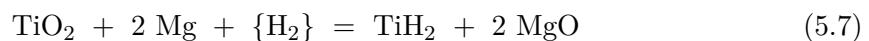


Abbildung 5.7 GIBBS-Energien der Bildung von TiH_2 und CaH_2 unter Standardbedingungen nach Daten aus [65]

Reaktionsprodukte CaH_2 und $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$. Hydrometallurgische Methoden scheiden aufgrund der Reaktivität des CaH_2 in Wasser ebenso aus wie dessen Abschmelzen aufgrund der sich dabei ergebenden Gleichgewichtsverschiebung bei den erforderlichen Temperaturen über 1073 K. Insgesamt erscheint dieser Ansatz wenig erfolgsversprechend.

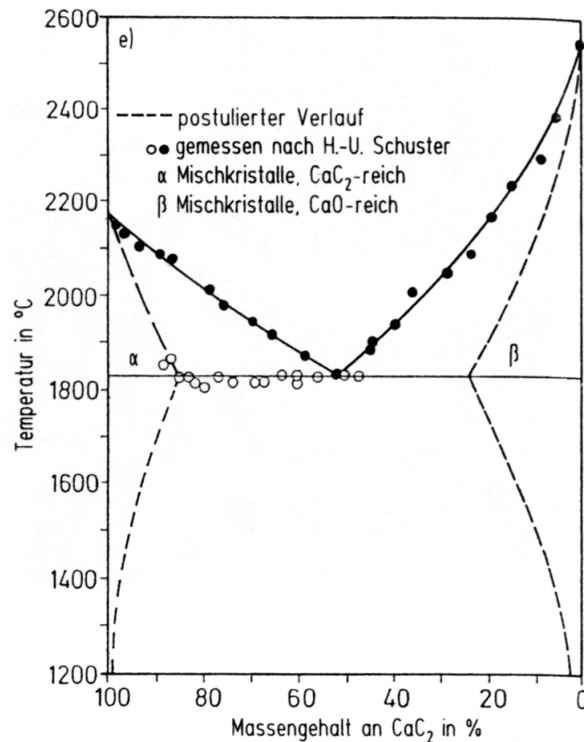
Das Prinzip, die metallothermische Reduktion durch Hydridbildung zu begünstigen, könnte allerdings bei der magnesiothermischen Direktreduktion von Titanoxiden angewendet werden. Wenn CaO unter Wasserstoff durch Magnesium zu CaH_2 reduziert werden kann, sollte dies auch für TiH_2 möglich sein, da das Sauerstoffpotential des Ca-CaO -Gleichgewichtes niedriger liegt als dasjenige von desoxidiertem Titan. Unter Standardbedingungen vermag Magnesium den Sauerstoffgehalt im Titan gemäß **Abb. 4.25** auf Seite 68 nicht ausreichend abzubauen. Durch Bildung von TiH_2 und ggf. Magnesiotitanaten könnte das Gleichgewicht derart verschoben werden, dass sich ausreichend niedrige Sauerstoffgehalte im Titan erreichen lassen:



Zu berücksichtigen ist die gemäß **Abb. 5.7** etwas geringere thermodynamische Stabilität des TiH_2 gegenüber dem CaH_2 . Der entstehende Reaktionskuchen kann durch Lösen von überschüssigem Magnesium und MgO bzw. Magnesiotitanat in wässriger Säure zu TiH_2 -Pulver aufbereitet werden.

Carbo- bzw. silicothermisch erzeugtes CaSi eignet sich nicht als Reduktionsmittel für Titanoxide, da das enthaltende Silicium mit dem Titan thermodynamisch äußerst stabile Titansilicide wie Ti_5Si_3 bildet [33]. Zudem liegt der CaSi -Preis recht hoch. Andere calciumhaltige Legierungen wie Ca-Al , Ca-Mg , Ca-Na oder Ca-Zn , die durch Zusammenschmelzen der reinen Metalle, alumino- bzw. magnesiothermische Reduktion von CaO oder durch Schmelzflusselektrolyse gewonnen werden, sind wirtschaftlich ebenfalls wenig interessant und können darüber hinaus je nach artfremdem Metall eine Verunreinigung des Titan bewirken.

Ein preiswerter, calciumhaltiger Grundstoff ist technisches Calciumcarbid, das neben ei-

Abbildung 5.8 Phasendiagramm CaC_2 -CaO [252]

nem CaC_2 -Anteil von rund 80 % noch etwa 15 % CaO und weitere Verunreinigungen enthält. Technisches Calciumcarbid wird gegenwärtig in großen Mengen hauptsächlich zur Herstellung von Acetylen und Kalkstickstoff sowie für die Entschwefelung von Eisenbassschmelzen eingesetzt. Seine Herstellung erfolgt durch carbothermische Reduktion von Branntkalk im Elektroofen. Der CaO-Anteil ergibt sich dabei durch Einstellung eines Kohlenstoffunterschusses im Reduktionsprozess und dient gemäß **Abb. 5.8** der Bildung einer CaC_2 -CaO-Schmelze anstelle von festem, hochschmelzendem CaC_2 . Technisches Calciumcarbid wird gegenwärtig zu einem Preis von etwa 0,60 bis 1,10 $\frac{\text{EUR}}{\text{kg}}$ (Stand: September 2008, abhängig u. a. von Verunreinigungsgrad) gehandelt [238, 249–251]. Damit berechnet sich der Preis des enthaltenen Calciums zu etwa 1,20 bis 2,20 $\frac{\text{EUR}}{\text{kg Ca}}$. Wenn es gelänge, Calcium oder Calciumhydrid in ausreichender Reinheit und zu akzeptablen Kosten aus technischem Calciumcarbid zu gewinnen, ließe sich die calciothermische Direktreduktion von Titanoxiden erheblich preiswerter durchführen als mit konventionell erzeugtem Calcium bzw. Calciumhydrid.

Die thermische Spaltung von CaC_2 in gasförmiges Calcium und festen Kohlenstoff ist aufgrund der hierzu erforderlichen hohen Temperaturen und niedrigen Drücke¹⁰ nicht wirtschaftlich. Die Dissoziation kann aber thermodynamisch begünstigt und damit bei moderateren Bedingungen durchgeführt werden, indem die Aktivität des Calciums oder des Kohlenstoffs durch Lösen bzw. Verbindungsbildung herabgesetzt wird.

Als Lösungsphase für Kohlenstoff bietet sich flüssiges Eisen an, da es eine akzeptable Löslichkeit für Kohlenstoff bei gleichzeitig vernachlässigbarer Löslichkeit für Calcium aufweist, kostengünstig ist, einen geringen Dampfdruck bei relevanten Temperaturen besitzt und durch Oxidation des gelösten Kohlenstoffs unter Bildung von CO entkohlt und da-

¹⁰ siehe **Abb. 5.5**

durch regeneriert werden kann. Die Umsetzung erfolgt nach:



Abb. 5.9 zeigt die Kohlenstoffaktivität in Eisenschmelzen und den Ca-Dampfdruck über sich nach Gleichung (5.8) zersetzendem CaC_2 in Abhängigkeit vom C-Gehalt der Schmelze sowie der Temperatur. Demnach entwickeln sich insbesondere bei niedrigen C-Gehalten der Schmelze beachtlicher Ca-Dampfdrücke, so dass sich das CaC_2 unter hohen Stoffstromdichten schnell zersetzt. Mit abnehmender Temperatur und vor allem zunehmendem C-Gehalt verringert sich der Ca-Dampfdruck merklich. Nach Aufnahme einer bestimmten Menge an Kohlenstoff aus dem dissoziierenden CaC_2 muss die Schmelze durch Frischen mit Sauerstoff regeneriert werden. Geschehen kann dies entweder diskontinuierlich in einem separaten Konverter, wie er üblicherweise zur Rohstahlerzeugung eingesetzt wird, oder kontinuierlich im selben Reaktor unter Abtrennung vom Gasraum des Ca-Dampfes. Bei der Regeneration darf der C-Gehalt der Schmelze nicht zu weit abgesenkt werden, um die Lösung von Sauerstoff und die Oxidation von Eisen möglichst gering zu halten. Ein wesentlicher Nachteil dieses Ansatzes zur Calciumgewinnung liegt in der großen Menge an zirkulierender, zu regenerierender Eisenschmelze: Wenn beispielsweise eine anfangs nahezu kohlenstofffreie Eisenschmelze durch die CaC_2 -Spaltung bis auf 3 % C aufgekohlt wird, lassen sich im optimalen Fall lediglich etwa $50 \frac{\text{kg Ca}}{\text{t Schmelze}}$ erzeugen, bevor die Schmelze regeneriert werden muss. Eine kontinuierliche Prozessführung ist attraktiver als die chargenweise Regeneration der Schmelze, aber verfahrenstechnisch aufwendiger und stör anfälliger. Weitere Nachteile sind die Kosten für den Einsatzstoff technisches Calciumcarbid und die Heizenergie.

Neben Eisen kommt Mangan als Lösungsphase für den Kohlenstoff in Betracht, da es ebenfalls eine sehr geringe Löslichkeit für das sich bildende Calcium aufweist [253] und mit über 7 % deutlich mehr Kohlenstoff lösen kann als Eisen. Allerdings ist seine Sauerstoffaffinität und damit seine Neigung zum Verschlacken bei der oxidativen Entkohlung im Vergleich zum Eisen erhöht.

In [254] ist das vorliegende Verfahrenskonzept patentiert. Ein entsprechendes japanisches Patent inklusive eines Ausführungsbeispiels [255] sieht vor, technisches Calciumcarbid oder calciumhaltige Legierungen wie Ca-Si oder Ca-Al unter Lösung des jeweiligen Fremdelementes in einer eisenhaltigen Schmelze (Stahl, Ferromangan, Ferrochrom) in dampfförmiges Calcium umzusetzen, welches bei Abkühlen in Wasserstoff insitu zu CaH_2 hydriert wird. Die Umsetzbarkeit dieses thermodynamisch eleganten Konzeptes dürfte insgesamt fraglich sein.

In [256] wird vorgeschlagen, die CaC_2 -Dissoziation durch Lösen des freiwerdenden Calciums in einer Salzschnmelze zu erleichtern. Die so gewonnene calciumhaltige Salzschnmelze soll insitu zur Reduktion von Metalloxiden verwendet werden, wobei das Calciumcarbid und das Metalloxid zur Vermeidung der Verunreinigung des zu gewinnenden Metalls an Kohlenstoff räumlich getrennt und stofflich über die Salzschnmelze gekoppelt sind. Als Salzschnmelzen werden u. a. Halogenide der Alkali- und Erdalkalimetalle vorgeschlagen. In zwei Ausführungsbeispielen wurde technisches Calciumcarbid zur Reduktion von TiO_2 in einer CaCl_2 - bzw. KF-Salzschnmelze bei 900 bis 1000 °C verwendet. Es ergab sich Titanmetall mit unzulässig hohen C-Gehalten von über 1 %. Im Anbetracht der beträchtlichen Löslichkeit von CaC_2 in vielen Salzschnmelzen [90, 257] ist dies zu erwarten. Dieser Ansatz ist demzufolge zum Scheitern verurteilt.

Eine weitere Möglichkeit zur Gewinnung von Calcium besteht in der carbidothermischen

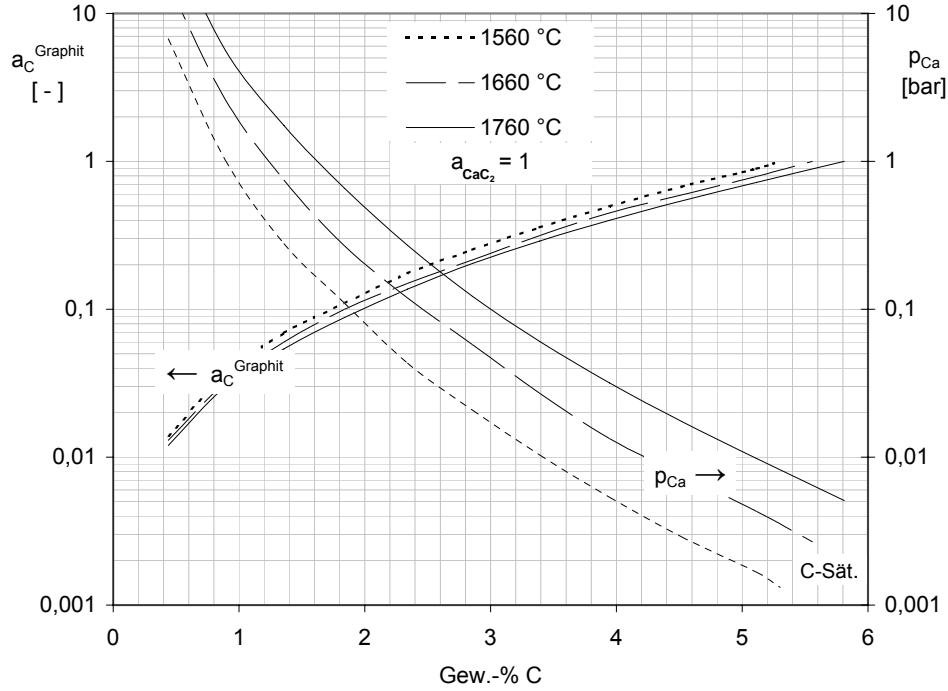
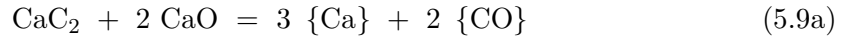


Abbildung 5.9 C-Aktivität in Eisenschmelzen und resultierender Ca-Partialdruck bei der thermischen Dissoziation von CaC_2 nach Daten aus [49, 65]

Reduktion von Calciumoxid durch Calciumcarbid:



$$\frac{p_{\text{Ca}}^3 \cdot p_{\text{CO}}^2}{a_{\text{CaC}_2} \cdot a_{\text{CaO}}^2} = \exp \left(-\frac{\Delta G_{(5.9a)}^0}{R \cdot T} \right) \quad (5.9b)$$

$$a_{\text{CaC}_2} = 1 ; a_{\text{CaO}} = 1$$

$$\Delta G_{(5.9a)}^0 = 1581593 - 616,9 \cdot T \text{ [J/mol-FU]} \text{ [258]}$$

$$p_{\text{Ca}} + p_{\text{CO}} = p \quad (5.9c)$$

$$p_{\text{CO}} = \frac{2}{3} \cdot p_{\text{Ca}} \quad (5.9d)$$

Unter Vernachlässigung der gegenseitigen Löslichkeit von CaC_2 und CaO ¹¹ wurde derjenige Gesamtdruck, bei dem die Reaktion (5.9a) nach rechts abläuft, in Abhängigkeit von der Temperatur berechnet. In **Abb. 5.10** ist das resultierende Zustandsdiagramm dargestellt. Daraus ist ersichtlich, dass bei ausreichend hohen Temperaturen technisch zugänglichen Grobvakua genügen, um die Umsetzung ablaufen zu lassen. Beispielsweise ist bei 1800 K ein Gesamtdruck kleiner etwa 4 mbar erforderlich. Das von der Thermodynamik diktierte Prozessfenster liegt also durchaus im technisch zugänglichen und wirtschaftlich akzeptablen Bereich. Besonders interessant ist die carbidothermische Reduktion als Teilreaktion bei der carbothermischen Reduktion mit Kohlenstoffunterschuss. Dabei bildet sich durch carbothermische Reduktion des jeweiligen Metalloxids primär das Metallkarbid, welches

¹¹ vgl. **Abb. 5.8**

daraufhin weiteres Metalloxid carbidothermisch zu Metall reduziert. Aufgrund dieses Prinzips lässt sich beispielsweise Silicium durch carbothermische Reduktion von SiO_2 mit Kohlenstoffunterschuss erzeugen, indem das SiC für die carbidothermische Reduktion des SiO_2 (bzw. $\{\text{SiO}\}$) insitu gebildet wird. **Abb. 5.10** zeigt zusätzlich die Temperaturabhängigkeit des CO-Partialdruckes für das Gleichgewicht der carbothermischen Reduktion:



Der CO-Partialdruck liegt stets deutlich höher als der für die carbidothermische Reduktion (5.9a) zu unterschreitende Gesamtdruck. Demzufolge läuft unter den Bedingungen, die für die carbidothermische Reduktion erforderlich sind, stets auch die carbothermische Reduktion von CaO zu CaC_2 ab, d. h. die Kombination von carbo- und carbidothermischer Reduktion in einem einzigen Reaktor ist möglich. Berechnungen mit der Software THERMO-CALC unter Verwendung der Datenbank SSUB (SGTE SUBSTANCE DATABASE) bestätigen dies. Gemäß **Abb. 5.11** wird CaO durch Kohlenstoff im Unterschuss bei 0,01 bar ab etwa 1775 K zu CaC_2 reduziert, während sich oberhalb von ca. 1850 K ausschließlich dampfförmiges Calcium neben dem CO bildet. Branntkalk kann also mit Kohlenstoff im Unterschuss bei Temperaturen ab etwa 1500 °C und Grobvakua von 1 bis 10 mbar in Calciumdampf und CO umgesetzt werden. Im Vergleich zur aluminothermischen Reduktion bei der konventionellen pyrometallurgischen Calciumgewinnung liegen einerseits die erforderlichen Temperaturen höher, andererseits wird der wesentlich kostengünstigere Kohlenstoff als Reduktionsmittel verwendet. Zudem liegen die Drücke höher, so dass der energetische und verfahrenstechnische Aufwand für die Vakuumerzeugung geringer und der Dampfdruck des Calciums höher ist, wodurch seine Stoffstromdichte und damit die Raum-Zeit-Ausbeute erhöht ist. Insgesamt stellt die Reduktion mit Kohlenstoff somit eine interessante Alternative zur konventionellen aluminothermischen Gewinnung dar.

Eine erhebliche Schwierigkeit ergibt sich allerdings aus der Notwendigkeit, das dampfförmige Calcium aus dem Ca-CO-Gasgemisch zu kondensieren, ohne dass es zu unerwünschten Nebenreaktionen infolge einer Gleichgewichtsverschiebung beim Abkühlen kommt. Gemäß **Abb. 5.10** kehrt sich Reaktion (5.9a) beim Abkühlen des Gasgemisches unter konstantem Druck um, d. h. das metallische Calcium setzt sich mit dem CO zu CaC_2 und CaO um. Durch Abschrecken des Gases muss die Einstellung des Gleichgewichts unterbunden werden. Dies könnte in Analogie zum IMPERIAL SMELTING VERFAHREN zur carbothermischen Gewinnung von Blei und Zink durch Beheizung des Abgases und Abscheiden des Calciums in einem Sprühkondensator geschehen, was infolge der hohen Gastemperaturen aber schwierig umzusetzen sein dürfte. Die Problematik der Calciumkondensation verringert somit die Erfolgsaussichten dieses Ansatzes erheblich.

Technisch möglich und wirtschaftlich interessant ist die Hydrierung von technischem Calciumcarbid zu CaH_2 . Dieser Ansatz wird nachfolgend in Abschnitt 5.2.3 behandelt.

5.2.3 Gewinnung von Calciumhydrid aus technischem Carbid

5.2.3.1 Hydrierung von Calciumcarbid

Thermodynamik Zur Berechnung der thermodynamischen Gleichgewichte im System C-Ca-H werden sämtliche kondensierten Phasen als reine Stoffe betrachtet. Zwar enthält technisches Calciumcarbid neben anderen Verunreinigungen etwa 15 % CaO ¹², doch zeigt das einfach eutektische System CaC_2 - CaO weder nennenswerte Randlöslichkeiten noch Verbindungsbildung [252, 259], so dass sich das technische Carbid aus thermodynamischer

¹² siehe **Tab. 5.4** auf Seite 109

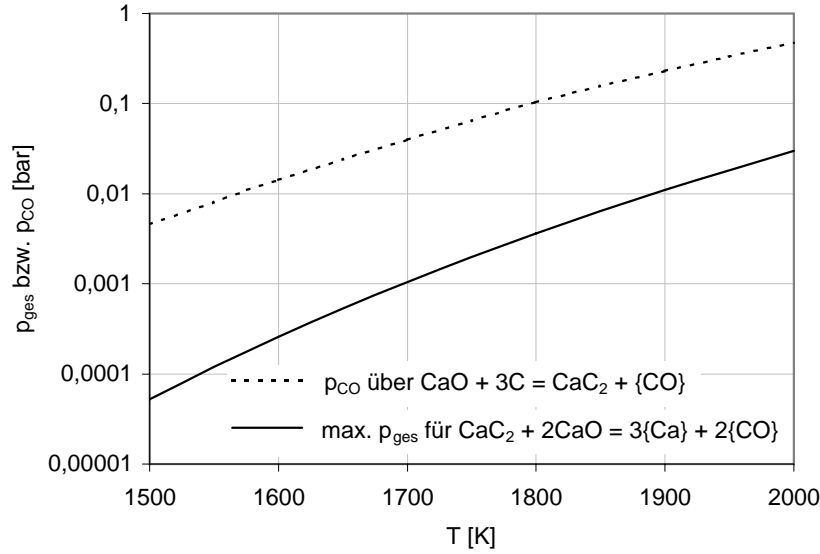
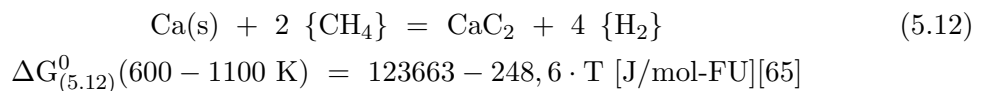
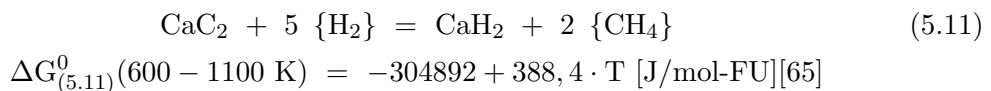


Abbildung 5.10 Zustandsdiagramm der carbidothermischen Calciumgewinnung nach Daten aus [65]

Sicht bei niedrigen Temperaturen näherungsweise wie reines CaC_2 und reines CaO verhält. Letzteres wird aufgrund seiner hohen thermodynamischen Stabilität als chemisch inert angenommen und daher nicht berücksichtigt. Auch die übrigen kondensierten Phasen C(s) , Ca(s) und $\text{CaH}_2(\text{s})$ können infolge der fehlenden gegenseitigen Wechselwirkungen als reine Stoffe behandelt werden.

Die Gasphase wird im relevanten Druckbereich als ideal angenommen. Als Gasspezies werden ausschließlich H_2 und CH_4 berücksichtigt. Diese Annahme wurde durch Berechnung homogener Gasgleichgewichte des Systems C-H mit der Software THERMO-CALC unter Verwendung der Datenbank SSUB (SGTE SUBSTANCE DATABASE) verifiziert, gemäß derer der Molenbruch der jeweils mengenmäßig bedeutsamsten Minoritätsspezies (C_2H_6 bzw. C_2H_4) im Gasgemisch im interessierenden Bereich von 673 bis 1073 K und 1 bis 20 bar stets kleiner als 10^{-4} ist. Dieselbe Annahme wurde in anderen Arbeiten u. a. zur Berechnung der Systeme C-H-O [260, 261] bzw. Fe-C-H-O [262] getroffen. Weiterhin wird gasförmiges Calcium wegen der niedrigen betrachteten Temperaturen nicht berücksichtigt. Insgesamt sind somit die reinen Phasen C(s) , Ca(s) , $\text{CaC}_2(\text{s})$ und $\text{CaH}_2(\text{s})$ sowie eine ideale Gasphase mit den Spezies H_2 und CH_4 zu berücksichtigen. Mit Blick auf einen möglichen technischen Prozess wird ein stofflich offenes System bei konstantem Druck betrachtet. Die graphische Darstellung erfolgt nach dem Prinzip des BAUR-GLAESSNER-Zustandsschaubildes, d. h. die im Gleichgewicht mit der Gasphase vorliegenden kondensierten Phasen werden bei konstantem Druck in Abhängigkeit von Temperatur und Gaszusammensetzung dargestellt. Die Konstruktion des Schaubildes geschieht durch Auswertung folgender Dreiphasengleichgewichte:



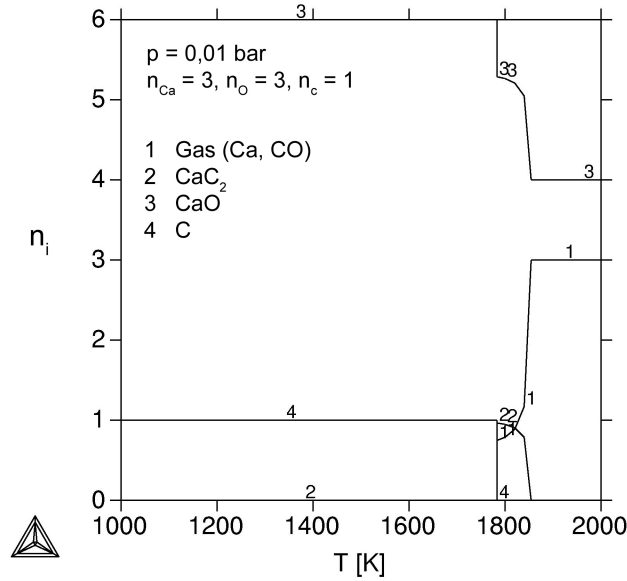


Abbildung 5.11 Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichte im C-Ca-O-System



$$\Delta G_{(5.13)}^0(600 - 1100 \text{ K}) = -181229 + 139,8 \cdot T \text{ [J/mol-FU][65]}$$

Des Weiteren wird die Linie der Kohlenstoffausscheidung aus dem Gas (sog. *Russgrenze*) berechnet, welche das Zustandsschaubild in stabile ($a_C < 1$) und metastabile ($a_C \geq 1$) Gasgemische unterteilt:



$$\Delta G_{(5.14)}^0(600 - 1100 \text{ K}) = -87352 + 107,0 \cdot T \text{ [J/mol-FU][65]}$$

Die händischen Berechnungen wurden durch Anwendung der Software THERMO-CALC mit der Datenbank SSUB (SGTE SUBSTANCE DATABASE) für diskrete Punkte überprüft.

Abb. 5.12 zeigt das resultierende Zustandsschaubild für einen Gesamtdruck von 1 bar. Die Gleichgewichte Ca-CaC₂-Gas und Ca-CaH₂-Gas sind nicht zugänglich, da das Carbid bzw. Hydrid im jeweiligen Zustandsbereich nicht stabil ist. Das Gleichgewicht Ca-CaH₂-Gas liegt darüber hinaus weit im Bereich der metastabilen Gaszusammensetzungen und ist somit auch aus diesem Grunde unerreichbar. Folglich ist neben der Russgrenze lediglich die CaC₂-CaH₂-Grenzlinie von Relevanz. Die Hydrierung von CaC₂ zu CaH₂ gemäß Gleichung (5.11) findet bei einer gegebenen Temperatur dann statt, wenn das Gas im Gleichgewicht eine Zusammensetzung im Existenzbereich des CaH₂ aufweist, d. h. links der CaC₂-CaH₂-Linie liegt. Außerdem muss dieses Gas stabil, d. h. links der Russgrenze gelegen sein. Das auf diese Weise eingegrenzte Zustandsgebiet hydrierfähiger Gasgemische ist in **Abb. 5.12** gekennzeichnet. Der zulässige CH₄-Anteil im Gasgemisch nimmt mit steigender Temperatur stark ab. Bedingt durch den Verlauf der Russgrenze sind unterhalb von etwa 700 K ausschließlich Gasgemische im Homogenitätsbereich des CaH₂ stabil.

Der Prozess würde mit technisch reinem Wasserstoff als Anströmgas betrieben werden. Als Abgas ergäbe sich ein CH₄-H₂-Gasgemisch, dessen CH₄-Anteil bei den jeweiligen Temperatur- und Druckbedingungen im oben erläuterten Bereich liegen muss. Die maximale Gasausnutzung ist dadurch festgelegt. Für eine hohe Gasausnutzung sollte einerseits

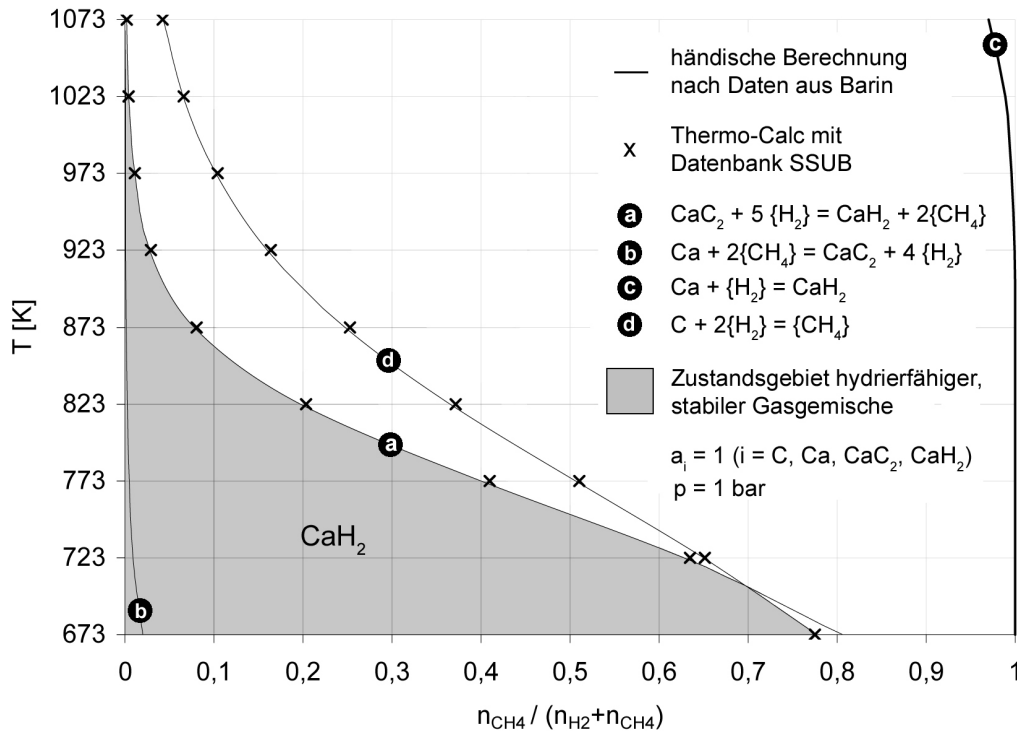


Abbildung 5.12 Zustandsdiagramm für das offene System C-Ca-H bei 1 bar

eine möglichst niedrige Prozesstemperatur gewählt werden, andererseits kann die Kinetik eine Anhebung der Temperatur erforderlich machen, so dass ein sinnvoller Kompromiss gefunden werden muss. Eine wirksame Maßnahme zur Verbesserung der Gasausnutzung ist gemäß **Abb. 5.13** die Anhebung des Gesamtdruckes. Bereits bei technisch und wirtschaftlich gut zugänglichen Drücken von beispielsweise 5 bar ist der zulässige CH_4 -Anteil deutlich erhöht. Die mit oder ohne Überdruck erreichbaren Gasausnutzungsgrade sind für einen technischen Prozess ausreichend, zumal sich das CH_4 - H_2 -Abgas vielfältig weiterverwenden lässt, beispielsweise zur Gewinnung von Wasserstoff durch Dampfreformierung des Kohlenwasserstoffanteils, für chemische Synthesen oder zur partiellen Reduktion von TiO_2 zu Suboxiden wie Ti_3O_5 oder Ti_2O_3 ¹³.

Die Enthalpie $\Delta H_{(5.11)}^0$ der Hydrierung nach Reaktion (5.11) ist mit $-292 \frac{\text{kJ}}{\text{mol-FU}}$ bei 600 K und $-312 \frac{\text{kJ}}{\text{mol-FU}}$ bei 1100 K [65] stark negativ. Diese ausgeprägte Exothermie ermöglicht eine Verringerung des externen Heizaufwandes, erschwert allerdings die Einhaltung niedriger Temperaturen. Dem kann im Bedarfsfall durch Zugabe von inertem Material als Wärmesenke begegnet werden, wofür sich CaO oder rezykliertes CaH_2 anbieten.

Kinetik Während die Thermodynamik der CaC_2 -Hydrierung durch die berechtigte Annahme reiner kondensierter Stoffe und einer idealen Gasphase verhältnismäßig einfach zu beschreiben ist, stellt sich die Kinetik der Umsetzung schwieriger dar. Dennoch ist sie für den Erfolg des Prozesses wesentlich, da sie die erreichbare Raum-Zeit-Ausbeute und Vollständigkeit der Hydrierung diktiert. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wird die Kinetik ausschließlich qualitativ behandelt.

Eine geeignete Grundlage zur theoretischen Beschreibung der Makrokinetik bietet das *Schalenmodell der Oxidreduktion* in seiner einfachsten Form [104] unter Vernachlässigung

¹³ vgl. **Abb. 2.5** auf Seite 10

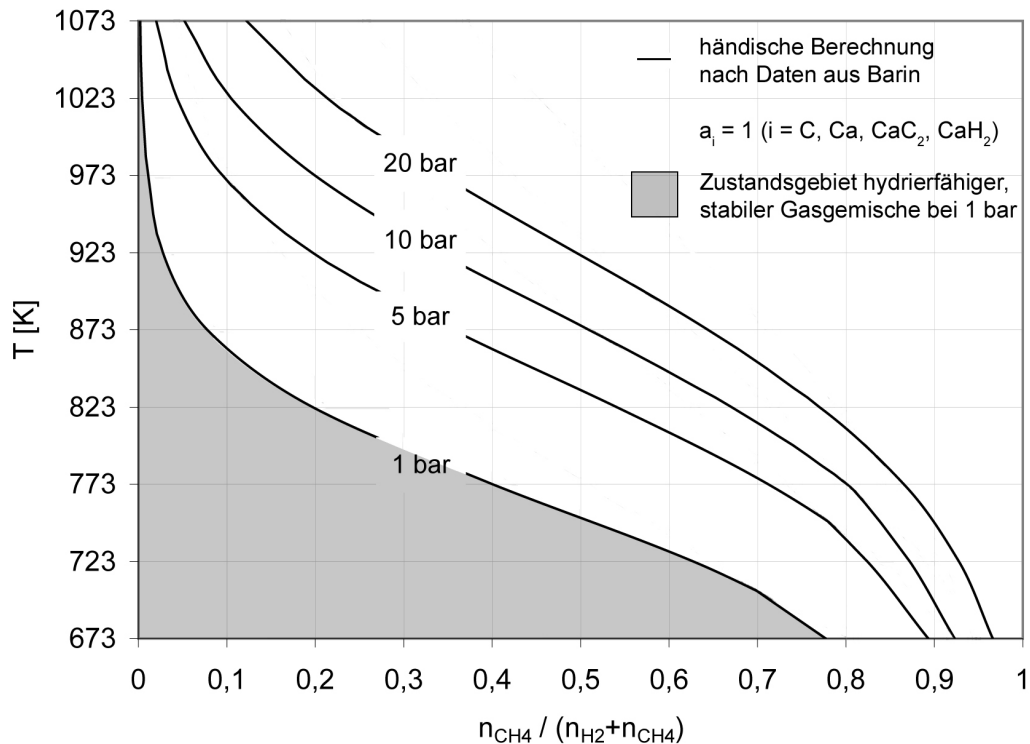


Abbildung 5.13 Druckabhängigkeit des Zustandsgebietes hydrierfähiger, stabiler Gasgemische

der Verunreinigungen in technischem Calciumcarbid. **Abb. 5.14** zeigt ein entsprechendes Schema. Demnach hat ein zu hydrierendes CaC_2 -Partikel Kugelgestalt und ist dicht. Durch die Reaktion des CaC_2 mit dem Wasserstoff wächst eine ausreagierte Schale aus CaH_2 um den verbleibenden, schrumpfenden Kern aus CaC_2 . Der Gesamtvorgang läuft als Sequenz stofflich gekoppelter Teilschritte ab:

1. Diffusiver Transport des H_2 vom homogenen Gasraum durch die Konzentrationsgrenzschicht an die Oberfläche des Partikels
2. Diffusiver Transport des H_2 von der Partikeloberfläche durch die CaH_2 -Schale an die CaC_2 - CaH_2 -Phasengrenze
3. Topologische Phasengrenzreaktion an der CaC_2 - CaH_2 -Phasengrenze gemäß Gleichung (5.11)
4. Diffusiver Transport des CH_4 von der CaC_2 - CaH_2 -Phasengrenze durch die CaH_2 -Schale an die Partikeloberfläche
5. Diffusiver Transport des CH_4 von der Partikeloberfläche durch die Konzentrationsgrenzschicht in den homogenen Gasraum

Der Transport durch die das Partikel umgebende Diffusionsgrenzschicht (Teilschritte 1 und 5) läuft bei ausreichender Intensität der konvektiven Gasströmung infolge der dann geringen Grenzschichtdicke derart schnell ab, dass sie für die Kinetik des Gesamtvorganges keine Rolle spielt. Der Stofftransport des H_2 und des CH_4 durch die CaH_2 -Schale (Teilschritte 2 und 4) dürfte durch Gasdiffusion anstelle von Festkörperdiffusion erfolgen, denn ein Vergleich der Molvolumina ($V_{\text{m},\text{CaC}_2} = 28,9 \frac{\text{cm}^3}{\text{mol}}$, $V_{\text{m},\text{CaH}_2} = 22,2 \frac{\text{cm}^3}{\text{mol}}$) lässt darauf schließen, dass die CaH_2 -Schale aufgrund der für das Ca^{2+} -Kation geltenden Stofferhaltung eine porige oder rissige Struktur besitzen dürfte, wobei Sintererscheinungen nicht berücksichtigt sind. Hinzu kommen konvektive Stefan-Ströme infolge der nonäquimolaren

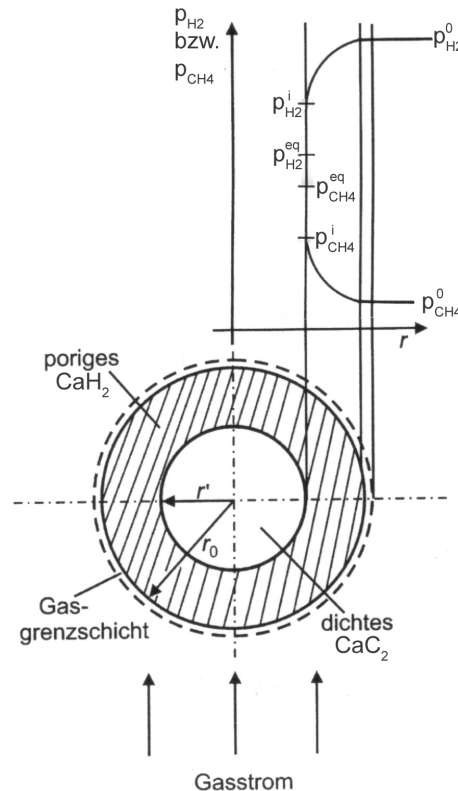


Abbildung 5.14 Schalenmodell der CaC_2 -Hydrierung (frei nach [263])

Gegendiffusion. Die Phasengrenzreaktion (Teilschritt 3), die sich im Detail aus mehreren sequentiellen Teilreaktionen inklusive Ad- und Desorptionsschritten zusammensetzen dürfte, ist ebenfalls ein möglicher geschwindigkeitsbestimmender Teilschritt.

Ob die Makrokinetik im Wesentlichen durch die Gasdiffusion in der CaH_2 -Schale oder von der Phasengrenzreaktion geprägt wird oder ob eine gemischte Steuerung vorliegt, hängt in erster Linie von der Temperatur, dem Druck, der Dicke der CaH_2 -Schale (Partikeldurchmesser, Fortschritt der Hydrierung) sowie der Existenz bestimmter Fremdstoffe ab:

- Der Diffusionskoeffizient als kinetische Leitgröße der Gasdiffusion (Stoßprozess) ist in Form eines Potenzgesetzes von der Temperatur abhängig, während der Geschwindigkeitskoeffizient als kinetische Leitgröße der Phasengrenzreaktion (thermisch aktivierter Prozess) eine exponentielle Temperaturabhängigkeit besitzt. Eine Erhöhung der Temperatur beschleunigt folglich die Phasengrenzreaktion in stärkerem Maße als die Porendiffusion. Umgekehrt steigt bei Temperaturerniedrigung tendenziell der Einfluss der Phasengrenzreaktion.
- Der Diffusionskoeffizient hängt entweder umgekehrt proportional (freie Gasdiffusion) oder gar nicht (Knudsen-Diffusion) vom Druck ab. Auch der Geschwindigkeitskoeffizient der Phasengrenzreaktion wird vermutlich vom Druck beeinflusst (geänderte Teilreaktionen etc.).
- Im Laufe der Hydrierung wird die CaH_2 -Schale stetig dicker. Infolgedessen verringert sich der Gradient des chemischen Potentials des H_2 bzw. CH_4 in der Schale als treibende Kraft für die dortige Gasdiffusion, so dass der Einfluss letzterer auf die Makrokinetik zunimmt. Umso größer der Durchmesser des zu hydrierenden Partikels ist, desto dicker ist die CaH_2 -Schale bei vollständiger Durchreduktion, und desto bedeutender wird dieser Aspekt.
- Die Phasengrenzreaktion kann durch Verunreinigungen im technischen Calciumcar-

bid oder im Anströmgas, die als Katalysator oder Inhibitor wirken, empfindlich beeinflusst werden.

Neben dem Stofftransport kann der Wärmetransport die Makrokinetik diktieren. Die hohe Exothermie der Hydrierung führt zu einer lokalen Temperaturerhöhung an der Phasengrenze $\text{CaC}_2\text{-CaH}_2$, wodurch das thermodynamische Gleichgewicht gemäß obiger Erläuterungen nachteilhaft verschoben wird. Die entstehende Wärme muss ausreichend schnell durch die CaH_2 -Schale und die das Partikel umgebende Temperaturgrenzschicht in den Gasraum abgeführt werden.

Bei Temperaturen oberhalb des CaH_2 -Schmelzpunktes von 1000 °C bildet das entstehende CaH_2 keine feste Schale, sondern koaguliert zu einer Schmelze, die eine Dispersion mit den festen CaC_2 -Partikeln sowie Wasserstoffblasen bilden dürfte. In diesem Fall ist der Transport des Wasserstoffs durch die Schmelze, vermutlich in molekularer und nicht in gelöster Form (fehlender Homogenitätsbereich des CaH_2), ein möglicher geschwindigkeitsbestimmender Teilschritt.

In [264] wird die Hydrierung von Calciummetall als topochemische Reaktion beschrieben, bei der sich zunächst CaH_2 -Inseln auf der Metalloberfläche bilden, die zu einer geschlossenen CaH_2 -Schicht zusammenwachsen, durch welche der Wasserstoff anschließend zur Ca-CaH_2 -Grenzfläche diffundiert. Als Einflussgrößen auf die Umsatzgeschwindigkeit werden Temperatur, H_2 -Druck, Probenabmessungen, Struktur des Calciums sowie Verunreinigungen im Metall und Gas genannt. Sauerstoff und Wasser im Gas behinderten durch Bildung von CaO auf der Oberfläche des Calciums die H_2 -Diffusion.

Die Prozessbedingungen (Temperatur, Gesamtdruck, Gasströmung, Korngröße, Reinheit des Carbids und des Anströmgas) sind somit im Sinne einer optimierten Kinetik zu wählen, deren quantitative Untersuchung noch aussteht.

Massen- und Energiebilanz Die Gewinnung von Calciumhydrid aus technischem Calciumcarbid lässt sich mit preiswerten Einsatzstoffen (Brannkalk und Koks zur Herstellung des Carbids, Wasserstoff zu dessen Hydrierung) und im Idealfall einfacher Verfahrenstechnik durchführen, so dass auf diese Weise kostengünstiges CaH_2 für die calciothermische Direktreduktion von Titanoxiden großtechnisch erzeugt werden könnte. Der Energieeinsatz für diese pyrometallurgische CaH_2 -Gewinnungsrouten ist vertretbar und liegt niedriger als für typische elektrometallurgische Verfahrenswege z. B. zur Aluminiumerzeugung (ca. $18 \frac{\text{kWh}}{\text{kgAl}}$ inklusive Bayer-Verfahren [182]). In **Abb. 5.15** ist die Massen- und Energiebilanz einer derartigen CaH_2 -Erzeugung dargestellt.

Stand der Forschung und Technik In [268] ist die Herstellung von Calciumhydrid aus technischem Calciumcarbid patentiert. Um die Hydrierung von handelsüblichem Carbid ausreichend schnell ablaufen zu lassen, seien Temperaturen oberhalb von 1000 °C bei Normaldruck bzw. oberhalb von 600 °C bei 500 atm erforderlich. Die Reaktionsgeschwindigkeit könne wesentlich erhöht werden, indem das Carbid vor der Hydrierung fein gemahlen wird, was zur Vermeidung von Krustenbildung unter Vakuum oder Inertgas zu erfolgen habe. Höhere Temperaturen und Drücke ergäben grundsätzlich höhere Umsatzgeschwindigkeiten. Das primäre Reaktionsprodukt neben dem CaH_2 sei C_2H_2 . Dieses könne in Abhängigkeit von Temperatur und Druck weiter zu C_2H_4 , C_4H_2 , C_2H_6 , CH_4 sowie Russ reagieren¹⁴. Weitere Einflussgrößen seien Katalysatoren, Mahlfineinheit, Art des Reaktionsgefäßes, Bewegung des Reaktionsgutes und insbesondere die Gasgeschwindigkeit. Carbidsplattende Stoffe wie N_2 , NH_3 , S , H_2S , CaS , I_2 , Na etc. wirkten katalytisch,

¹⁴ vgl. **Tab. 5.3**

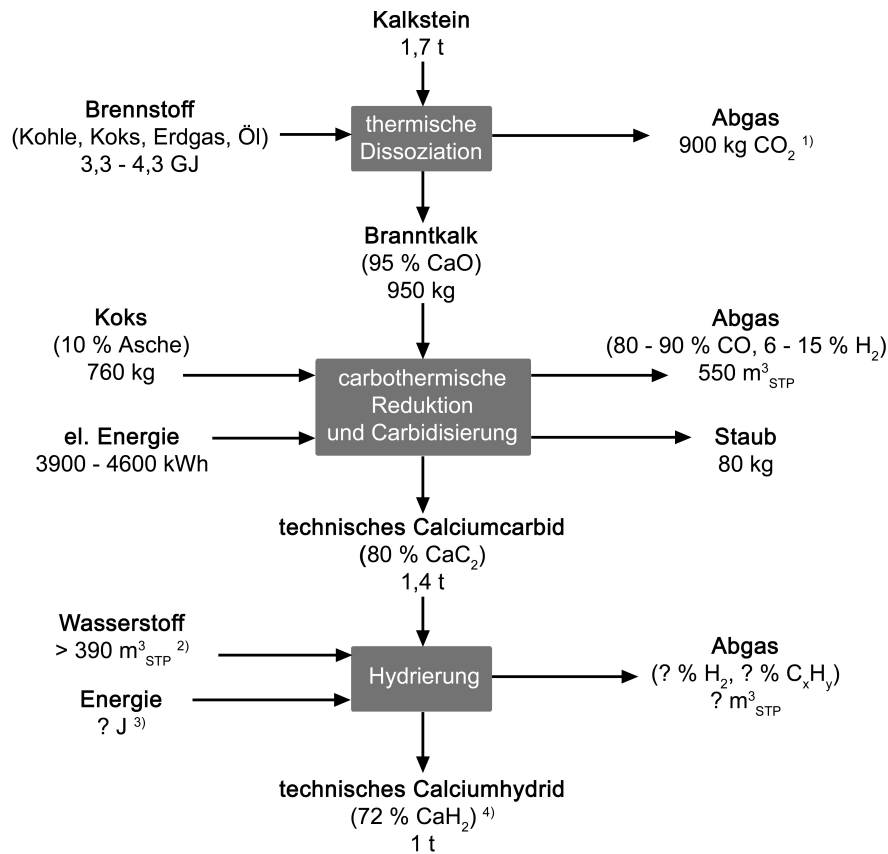


Abbildung 5.15 Massen- und Energiebilanz der pyrometallurgischen Gewinnungsroute für technisches Calciumhydrid nach Daten aus [259, 265–267]

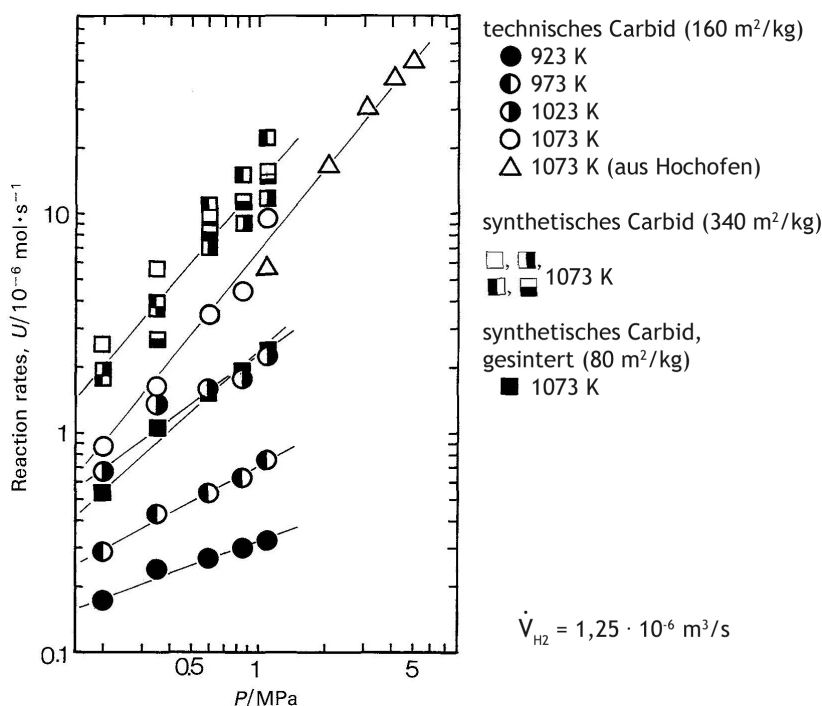
¹ davon 720 kg aus CaCO_3 -Dissoziation, moderner Schachtofen mit Ergasbeheizung; ² minimale Stoffmenge berechnet nach Stöchiometrie; ³ vermutlich gering wegen Exothermie der Hydrierung; ⁴ vollständige CaC_2 -Hydrierung ohne sonstige Reaktionen angenommen

was für die Kohlenwasserstoffe nicht mit Sicherheit konstatiert werden könne. Zwecks einer möglichst vollständigen Umsetzung des Carbids wird eine zweistufige Reaktionsführung vorgeschlagen, bei der beispielsweise die ersten 80 % des Umsatzes bei 400 °C, die restlichen 20 % bei 800 °C erfolgen. In verschiedenen stofflich offenen und geschlossenen Reaktoren wurde unter Argon gemahlene technisches Calciumcarbid in Zeiträumen von bis zu 6 h weitgehend in Calciumhydrid überführt (Umsatzgrade > 90%). Das Verfahren wurde in technischem Maßstab betrieben [269, 270]. Als Weiterentwicklung ist in [270] der Zusatz von CaF_2 bis zu einem Anteil von 80 % patentiert. Dadurch seien Schmelz- und Verbackungserscheinungen während der Hydrierung zu vermeiden, so dass die Umsetzung deutlich schneller und vollständiger ablaufe. Außerdem sei das Reaktionsprodukt weniger empfindlich gegenüber Feuchtigkeit, was seine Lagerung und Handhabung erleichtere. Als geschwindigkeitsbestimmender Teilschritt wird die H_2 -Eindiffusion bzw. CH_4 -Ausdiffusion durch die wachsende Hydridschicht für die langsame Kinetik der Hydrierung verantwortlich gemacht. Zusätze wie CaO und/oder CaCl_2 beschleunigten die Umsetzung. Gemische aus technischem Calciumcarbid und 20 bis 50 % CaF_2 wurden bei 850 bis 900 °C und etwa 30 bis 60 bar hydriert, wobei innerhalb von etwa 3 h 85 bis 93 % des Carbids in CaH_2 überführt wurde.

In [271] ist die Hydrierung von technischem und synthetischem Calciumcarbid im Wasserstoffstrom zu CaH_2 und CH_4 untersucht. Die Umsatzgeschwindigkeit nahm gemäß **Abb. 5.16** mit steigender Temperatur (923 bis 1123 K), steigendem Druck (2 bis 11 bar) und steigender spezifischer Oberfläche des Carbids (Partikeldurchmesser 0,5 bis 4 mm, varia-

Tabelle 5.3 Majoritätsspezies neben CaH_2 und CaC_2 bei der Hydrierung von technischem Calciumcarbid im Wasserstoffstrom [268]

T [°C]	p [bar]	\dot{V}_{H_2}	Majoritätsspezies
0-300	0,05-5	hoch	C_2H_2
200-400	0,5-50	mäßig	C_2H_4
400-500	≤ 1		C_4H_2 , C, H_2
400-500	500		CH_4 , C_2H_6
500-600	1	niedrig	C
600-700	1	mäßig	CH_4 , C, C_2H_6
700-800	1	mäßig	CH_4
800	1	hoch	C_2H_2

**Abbildung 5.16** Kinetik der CaC_2 -Hydrierung im Wasserstoffstrom in Abhängigkeit von Temperatur, Druck und spezifischer Oberfläche (frei nach [271])

ble Morphologie) zu. Die Verringerung der Umsatzgeschwindigkeit bei fortschreitendem Reaktionsverlauf wird auf die Diffusion des CH_4 durch die dicker werdende CaH_2 -Schale zurückgeführt. $\text{Ca}(\text{OH})_2$, das sich durch H_2O im Anströmgas an der Carbidoberfläche bildete, führte zur Bildung von elementarem Kohlenstoff, der bei ausreichender Reaktionsdauer in gasförmige Kohlenwasserstoffe überführt wurde. Die Hydrierung des Carbids zum CaH_2 geschah derart langsam, dass selbst Reaktionszeiten von deutlich mehr als 24 h für eine vollständige Umsetzung nicht ausreichten. Eine wesentliche Ursache hierfür dürfte die Grobheit der Carbidpartikel sein. Ein entsprechendes Patent [272] liegt vor.

In [273] ist die Hydrierung von technischem Calciumcarbid zu CaH_2 und CH_4 bei 870 bis 1070 K und 10 bis 150 atm im Autoklav beschrieben. Die Umsatzgeschwindigkeit erhöhte sich gemäß **Abb. 5.17** mit steigender Temperatur, sinkender Partikelgröße und steigendem Verunreinigungsgrad des Carbids. Das so gewonnene Hydrid wird als Reduktionsmittel u. a. für Rutil und Ilmenit vorgeschlagen.

Da die Hydrierung aus thermodynamischer Sicht gemäß Abschnitt 5.2.3.1 bei möglichst

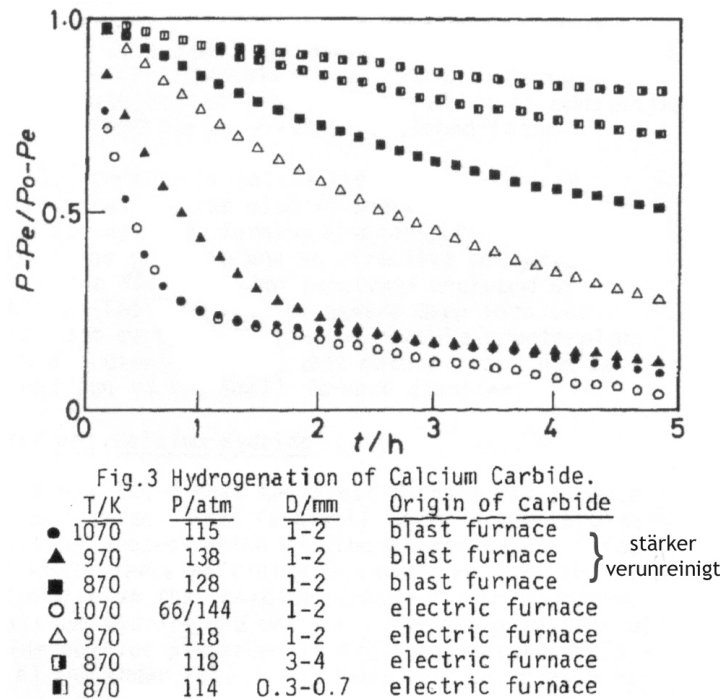
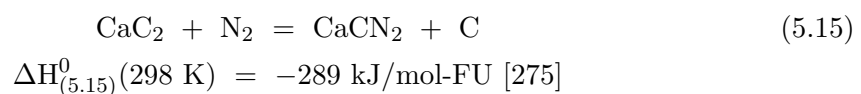


Abbildung 5.17 Kinetik der CaC_2 -Hydrierung im Autoklav in Abhängigkeit von Temperatur, Druck, Partikelgröße und chemischer Zusammensetzung des Carbids [273]

niedrigen Temperaturen durchzuführen ist und des Weiteren eine Feinmahlung (50 bis 500 μm) oder Feinstmahlung (5 bis 50 μm) des Carbids unter Schutzgas für eine hinreichende Kinetik erforderlich ist, liegt es nahe, die beiden Prozessschritte Mahlung und Hydrierung in Form einer Reaktivmahlung unter Wasserstoff bei niedrigen Temperaturen zu kombinieren und dadurch Kosten sowie Energie einzusparen. Zur Beschleunigung der Umsetzung kann die Reaktivmahlung bei Überdruck erfolgen. Optionale Maßnahmen zur Verbesserung der Kinetik bestehen in einer Erhöhung der Temperatur durch eine zusätzliche externe Beheizung oder in der Zugabe von Katalysatoren. Infolge des Mahlvorganges dürfte ein hochreaktives, weitgehend durchreagiertes Hydrid anfallen. In [274] ist die Synthese von CaH_2 aus Calciummetall durch Hochenergie-Kugelmahlung unter Wasserstoff mit Überdruck untersucht. Die Umsetzung erfolgte ohne externe Beheizung innerhalb von einer Stunde zu hochreaktivem CaH_2 .

Die Herstellung von Calciumhydrid durch Hydrierung von technischem Calciumcarbid besitzt deutliche Analogien zur großtechnischen Gewinnung von Kalkstickstoff. Dabei wird technisches Calciumcarbid unter Stickstoff auf Partikeldurchmesser von zumeist weniger als 0,09 mm vermahlen und anschließend bei 1000 bis 1100 $^{\circ}\text{C}$ mit technischem reinem Stickstoff unter Normaldruck gemäß folgender Gleichung zu Calciumcyanamid umgesetzt [275]:



Die Exothermie der Azotierung gestattet nicht nur eine autotherme Prozessführung, sondern erfordert bei Verwendung von fein gemahlenem Carbid dessen Abmagerung durch rezyklierten Kalkstickstoff. Gegenwärtig dominiert die kontinuierliche Betriebsweise in speziellen Drehrohröfen. Die Prozesskosten sind gering, so dass der Preis des Produktes Kalkstickstoff nur geringfügig über dem des Einsatzstoffes technisches Calciumcarbid liegt.

Eine entfernte Verwandtschaft besteht zur direkten Kohlehydrierung. Dabei werden vornehmlich Braun- oder Steinkohlen mit Wasserstoff unter hohem Druck und Verwendung eines heterogenen Katalysators in Kohlenwasserstoffe überführt [276, 277]. Beim sog. IG-Verfahren, auf dem die meisten Weiterentwicklungen basieren, wird feinstgemahlene, getrocknete Kohle zusammen mit einem kostengünstigen, fein verteilten Einmal-Katalysator (vor allem Eisenverbindungen) mit rezykliertem Öl zu einer breiartigen Suspension angemaischt. Die Zugabe des Öls erfolgt aus Gründen der Verfahrenstechnik (Pumpfähigkeit und Kompressibilität der Maische, verbesserte Wärmeübertragung) und der Makrokinetik (Lösemittel für Wasserstoffatome durch Bildung partiell hydrierter Verbindungen). Die Hydrierung in der sog. *Sumpfpphase* erfolgt kontinuierlich bei etwa 450 bis 500 °C und 250 bis 700 bar. Der erforderliche Wasserstoffdruck wird wesentlich durch die Verkoagulationsneigung der Maische bei der jeweiligen Temperatur bestimmt. Obwohl unter diesen Bedingungen lediglich Kohlenstoff, Wasserstoff und Methan thermodynamisch stabil sind, bilden sich infolge kinetischer Hemmungen und der Selektivität des Katalysators verschiedene flüssige und gasförmige Kohlenwasserstoffe¹⁵, die sich mit steigender Temperatur und Verweilzeit dem Endzustand Methan zunehmend annähern. Die Bildung der Kohlenwasserstoffe geschieht durch thermische Spaltung der hochmolekularen Kohlenstoffverbindungen zu Radikalen, die unmittelbar durch im Öl gelöste Wasserstoffatome abgesättigt werden. Nach einer anschließenden Abtrennung des festen Rückstands (nicht umgesetzte Kohle, Asche) werden die Kohlenwasserstoffe bei Bedarf weiter hydriert, diesmal allerdings in der *Gasphase* und unter Verwendung hochaktiver Langzeit-Katalysatoren. Die Kohlehydrierung wurde zur Gewinnung von Kraftstoffen in Großbritannien und vor allem in Deutschland bis 1945 in erheblichem Umfang industriell betrieben und gewinnt gegenwärtig insbesondere in China wieder an Bedeutung.

5.2.3.2 Verunreinigungen in technischem Carbid

Das CaH_2 für die calciothermische Direktreduktion von Titanoxiden muss einen ausreichend hohen Reinheitsgrad aufweisen, um das entstehende Titanmetall nicht in unzulässigem Maße zu verunreinigen. Insbesondere die nichtmetallischen Fremdelemente wie Kohlen- und Stickstoff wirken sich in Titanwerkstoffen bereits in kleinen Gehalten schädlich aus, während Fremdmetalle wie Al, Fe oder Si in gewissen Maßen tolerierbar oder als Legierungselemente erwünscht sind.

Wird das CaH_2 durch Hydrierung von technischem Calciumcarbid gewonnen, sind der Wasserstoff und insbesondere das technische Carbid mögliche Quellen für Verunreinigungen im CaH_2 . Der Wasserstoff muss einen ausreichend niedrigen Stickstoffgehalt aufweisen, damit es nicht zur Bildung von Ca_3N_2 bzw. CaCN_2 als Nebenreaktion bei der Hydrierung kommt. Technisches Calciumcarbid weist gemäß **Tab. 5.4** einen beträchtlichen Anteil an Verunreinigungen auf. Da dieser im Wesentlichen von der Reinheit der Einsatzstoffe bestimmt wird, sind bei der Carbiderzeugung möglichst reiner Branntkalk und Koks als Einsatzstoffe zu verwenden. Zudem kann bei Bedarf die Seigerung der Verunreinigungen bei der Blockerstarrung des Carbids [252] ausgenutzt werden, indem die verunreinigungsreiche Blockmitte nicht zur Gewinnung von Calciumhydrid, sondern beispielsweise zur Herstellung von Kalkstickstoff oder Acetylen verwendet wird.

Kohlenstoff wird bei der Hydrierung des Carbids in Form gasförmiger Kohlenwasserstoffe entfernt. Niedrige Kohlenstoffgehalte im Hydrid machen eine vollständige Umsetzung des Carbids und somit ausreichende Verweilzeiten und homogene Reaktionsbedingungen erforderlich.

Die hohen Gehalte an Schwefel im technischen Carbid lassen sich bei der Hydrierung selbst

¹⁵ vgl. **Tab. 5.3** für CaC_2 -Hydrierung

Tabelle 5.4 Chemische Analysen von technischem Calciumcarbid; Angaben in Gew.-%

CaC ₂	C	N	P	S	Literatur
79,4	1,3	0,052	0,0012	0,9	[238]
80,5	0,3	0,25	0,02	0,5	[265]
82,71	0,87				[80]
81,18	0,24	0,34 (CaCN ₂)	0,037 (PH ₃) *	1,35 (CaS)	[252]
77,86	0,6		0,03 (PH ₃) *	0,04 (H ₂ S) *	[250]
79,00	0,38		0,02 (PH ₃) *	0,02 (H ₂ S) *	[250]
82,4	0,16		0	0	[250]

* Vol.-% im erzeugten Acetylen

CaO	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	Literatur
16,0	1,1	1,8	0,2	0,1	[238]
12,9	0,2 (Fe)	1,3 (Si)	1,1 (Al)		[265]
12,85	0,63	1,75	1,19	0	[80]
13,76	0,17 (Fe)	0,93 (Si)	0,75 (Al)		[252]
14,05	0,42	0,66	4,17	0,14	[250]
15,00	0,23	0,87	4,14	0,11	[250]
14,9	0,14	1,54	0,43	0,14	[250]

unter hohen H₂-Partialdrücken nicht durch H₂S-Bildung absenken. Da allerdings Calciumsulfid CaS thermodynamisch äußerst stabil [65] und das Reduktionsmittel Calcium somit zugleich ein starkes Entschwefelungsmittel ist, könnte sich die Verunreinigung des gebildeten Titans durch Schwefel in Grenzen halten.

Die Gehalte an Stickstoff sind durch stickstoffarme Einsatzstoffe und eine sorgfältige Vermeidungsstrategie (geschlossener Ofen, verdecktes Abstechen und Vergießen) bei der Carbidherstellung zu begrenzen. Falls die Stickstoffgehalte dennoch unzulässig hoch liegen, besteht gemäß [278] bei der calciothermischen Reduktion von Titanoxiden die Möglichkeit, durch Zugabe geringer Mengen Aluminium und Einstellung von Wasserstoff unter Überdruck eine Bindung des Stickstoffs als Aluminiumnitrid zu bewirken:



Die Hydridbildung und der hohe Wasserstoffdruck begünstigen dabei das AlN gegenüber dem unter Standardbedingungen stabileren TiN. Die Verunreinigung des Hydrids durch Aluminium fällt nach [278] gering aus. Beim nachfolgenden Laugeschritt wird das AlN im Gegensatz zum TiH₂ gelöst.

In [279] wird die Reduktion von Zirkonium-, Chrom-, Cer- und Magnesiumoxid mit technischem Calciumhydrid beschrieben. Obwohl das eingesetzte Hydrid durch erhebliche Mengen an CaC₂, C, Fe, Si und Al verunreinigt war, zeichneten sich die erzeugten Metalle durch hohe Reinheiten von beispielsweise > 98 % Zr bzw. > 99 % Cr aus. Die Angaben bedürfen allerdings einer näheren Prüfung.

5.2.3.3 Calciothermische Dampfreduktion

Da technisches Calciumcarbid gemäß Abschnitt 5.2.3.2 einen recht hohen Verunreinigungsgrad aufweist und außerdem die vollständige Hydrierung des Carbids unter voll-

ständiger Entfernung des Kohlenstoffs gemäß Abschnitt 5.2.3.1 Schwierigkeiten bereiten könnte, muss davon ausgegangen werden, dass auch das CaH_2 nicht vernachlässigbare Verunreinigungen (insbesondere Kohlen- und Stickstoff) enthält, die seine Verwendung als Reduktionsmittel zur Titangewinnung verbieten. Gemäß **Abb. 5.5** auf Seite 85 lässt sich CaH_2 recht einfach thermisch in Wasserstoff und Calciummetall spalten und Calcium besitzt einen akzeptablen Dampfdruck bei relevanten Temperaturen. Beispielsweise dissoziiert CaH_2 bei 1300 K bereits bei einem Wasserstoffpartialdruck kleiner 1 bar in Calcium und Wasserstoff. Der Dampfdruck über dem dann freiwerdenden Calcium beträgt etwa 0,02 bar. Demzufolge kann verunreinigtes CaH_2 durch Destillation des Calciums unter moderaten Bedingungen raffiniert werden. Ein solcher separater Raffinationsschritt, wie er in [280] beschrieben wird, ist allerdings weder wirtschaftlich noch energetisch tragbar. Hingegen lassen sich die destillative Raffination von verunreinigtem CaH_2 und die calciothermische Reduktion von Titanoxiden sinnvoll in einem Prozessschritt kombinieren. Dabei befinden sich das verunreinigte CaH_2 und das zu reduzierende Titanoxid räumlich getrennt im selben Reaktor und werden über den Calciumdampf stofflich gekoppelt. Der bei typischen Reduktionstemperaturen von 1000 °C ausreichend hohe Ca-Dampfdruck gestattet genügend hohe Stoffströme und somit akzeptable Raum-Zeit-Ausbeuten. Durch Pelletierung des Titanoxids unter Zusatz von Flussmitteln wie CaCl_2 lassen sich auch großvolumige Schüttungen aufbauen und homogen durchreduzieren. Ein Schema dieser Verfahrensrouten ist in **Abb. 5.18** dargestellt. Aus dem verunreinigten CaH_2 dürfen lediglich Calcium und Wasserstoff in die Gasphase übertreten. Reste an Calciumcarbid, -nitrid oder -cyanamid im CaH_2 könnten diesbezüglich zu Problemen führen, denen durch Zumischung einer geringen Menge an rezykliertem Titan, das eine Getterfunktion durch Bildung von TiC bzw. TiN ausübt, begegnet werden könnte.

In [218] ist nachgewiesen, dass die calciothermische Reduktion von TiO_2 durch CaH_2 bei 1100 bis 1150 °C auch bei räumlicher Trennung von Oxid und Hydrid geschieht, indem dampfförmiges Calcium aus der CaH_2 -Dissoziation zum TiO_2 aufsteigt und dieses reduziert.

In [228] ist die Reduktion von Titanoxid durch Calciumdampf und Wasserstoff, welche durch thermische Dissoziation von verunreinigtem CaH_2 im selben Reaktor erzeugt werden, patentiert. Durch Zusatz von Aluminium zum Rohhydrid wird ein ausreichend niedriger Stickstoff-Gehalt im Dampf von unter 0,0005 % gewährleistet, vermutlich durch Bildung von AlN. In einem Ausführungsbeispiel wurde Rohhydrid mit 68 % CaH_2 , 0,88 % N und 0,75 % Al (Rest hauptsächlich CaC_2 und CaO) auf dem Boden eines Reaktors aus Edelstahl mit externer Beheizung platziert. Darüber befand sich eine Schüttung aus TiO_2 , die von einem gelöcherten Boden getragen wurde. Die Bodenzone wurde bei ca. 10^{-2} bar auf 1000 °C erhitzt, wodurch der Wasserstoff des CaH_2 freigesetzt wurde und durch die TiO_2 -Schüttung strömte. Dabei wurde das Titanoxid auf etwa 800 °C erwärmt und zum Suboxid vorreduziert. Anschließend wurde der Druck auf ca. 10^{-4} bar abgesenkt, woraufhin das elementare Calcium aus der Bodenzone in die darüberliegende Schüttung verdampfte und das Titansuboxid unter Anstieg der Temperatur auf etwa 1000 °C zum metallischen Titan reduzierte. Schließlich wurden die Reaktionsprodukte im geschlossenen Reaktor unter 1 bar Wasserstoff abgekühlt und die Titanphase durch Waschen von anhaftendem CaO befreit. Es ergab sich ein hydriertes Titan (vermutlich TiH_2) in einer Reinheit von 99,7 % und mit 0,2 % O bzw. 0,015 % N, das sich auf herkömmliche Weise verarbeiten ließ. Dies zeigt, dass Verunreinigungen im Rohhydrid, insbesondere Kohlenstoff und Stickstoff, nur in geringem Maße über die Gasphase auf das Titan übertragen werden.

Ein vergleichbares Verfahren, das die Verwendung von Calciummetall anstelle des Rohhydrids vorsieht, ist als sog. PREFORM REDUCTION PROCESS Bestandteil der gegenwärtigen Forschung [222, 223]. Durch die räumliche Trennung des Calciums vom Titanoxid sollen

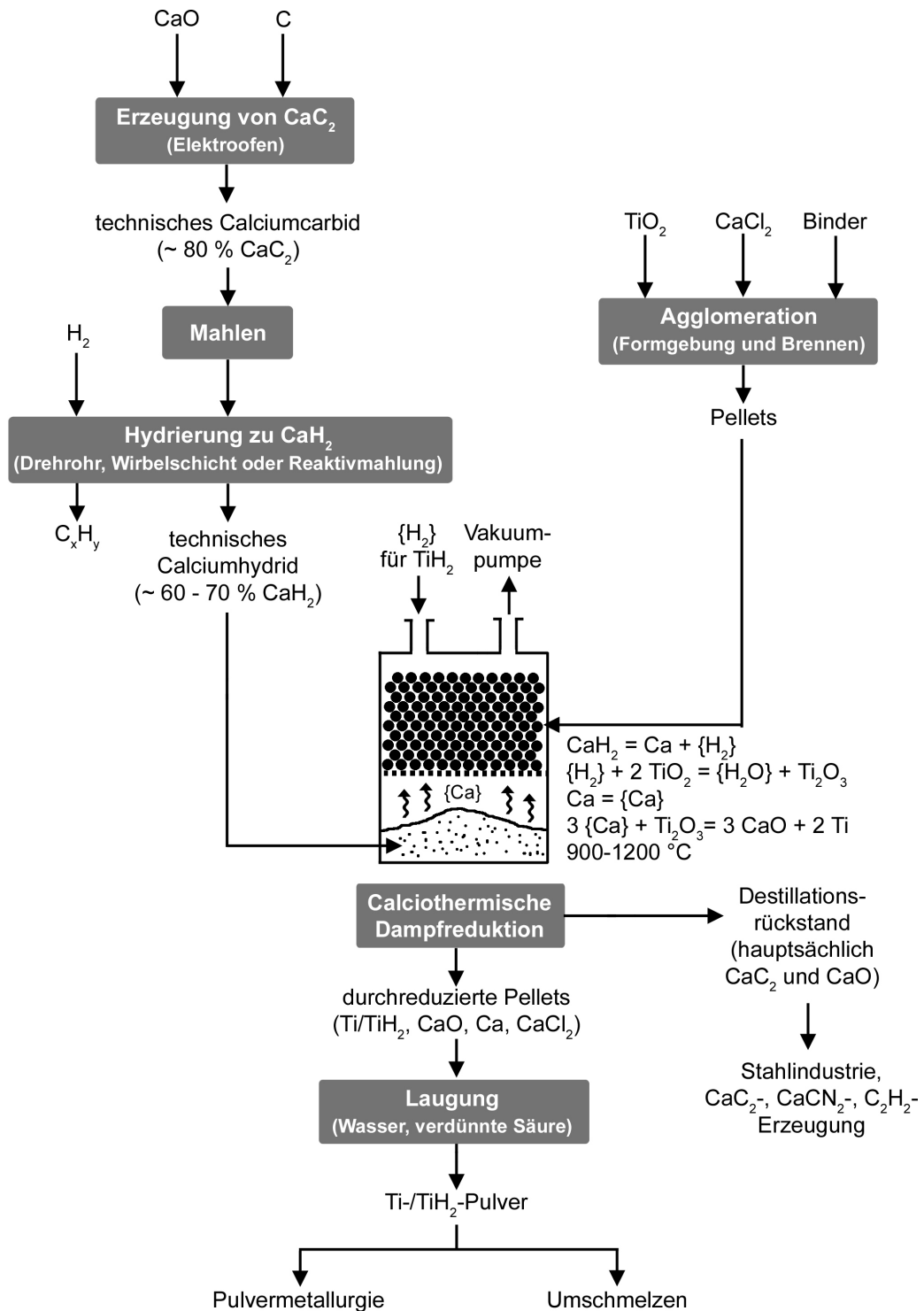


Abbildung 5.18 Schema der Titangewinnung durch calciothermische Dampfreduktion mit aus technischem Calciumcarbid gewonnenem Roh- CaH_2

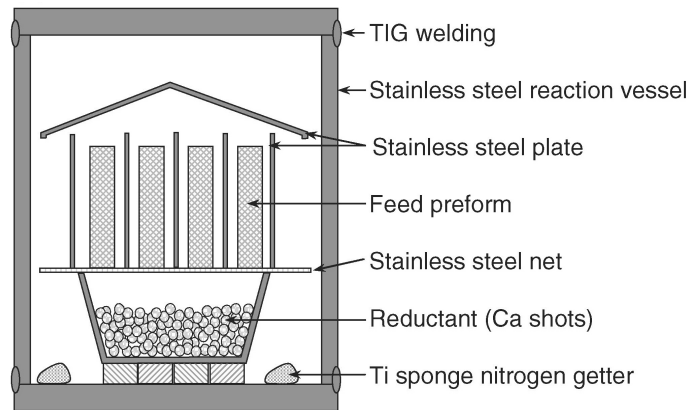


Abbildung 5.19 Schema des Versuchsaufbaus zum PREFORM REDUCTION PROCESS [223]

dabei Verunreinigungen, insbesondere Kohlen- und Stickstoff, vom Titanmetall ferngehalten werden. Der Ca-Dampfdruck wird für 1273 K, der bevorzugten Prozesstemperatur, mit 0,024 atm angegeben. Die Umsetzung in einem Reaktor aus Edelstahl dauert etwa 6 h. Das Titanoxid wird dabei nicht als Pulverschüttung, sondern in Form vorgebrannter Agglomerate (*Preforms*) in der Machart von Pellets eingesetzt. Auf diese Weise kann das Titanoxid besser vom Calciumdampf durchdrungen werden und die Reduktion homogener und vollständiger ablaufen. Zudem ist die Kontaktfläche zwischen den selbsttragenden Agglomeraten und dem Reaktor klein, so dass die Verunreinigung des Titans durch Eisen gering ausfällt.

Abb. 5.19 zeigt ein Schema der entsprechenden Versuchsanordnung. Zur Herstellung der Agglomerate wird eine Suspension aus TiO_2 (Pigment oder natürlicher bzw. synthetischer Rutil), CaCl_2 und einem Binder (5 % Nitrozellulose in Ethanol und Diethylether) in Formen vergossen und bei 1073 bis 1273 K für 1 bis 3 h gebrannt. Der CaCl_2 -Zusatz ermöglicht eine hohe Viskosität der Suspension sowie eine günstige Porosität und Festigkeit der Agglomerate. Entscheidend ist er aber als Flussmittel bei der calciothermischen Reduktion: Die merkliche Löslichkeit des Reduktionsmittels Calcium und des Reaktionsproduktes CaO im bei 1273 K flüssigen CaCl_2 verbessert die Vollständigkeit und Homogenität der Umsetzung, was zu deutlich höheren Reinheitsgraden und größeren Partikeln des Titanmetalls führt¹⁶. Eisenverunreinigungen aus den Titanoxiden werden bei der Calcination der Agglomerate durch Umsetzung mit dem CaCl_2 in Gestalt gasförmiger Eisenchloride entfernt. Im Anschluss an die Reduktion werden die durchreduzierten Agglomerate direkt ohne Mahlung mit verdünnter Essig- und Salzsäure zu Titanpulver mit ausreichend hohem Reinheitsgrad gelaugt.

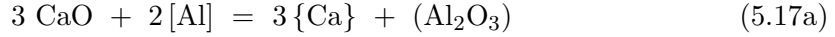
5.2.4 Alternative aluminothermische Calciumgewinnung

Das konventionelle, kosten- und energieintensive Verfahren zur pyrometallurgischen Calciumgewinnung durch aluminothermische Reduktion von Branntkalk im Vakuum¹⁷ lässt sich dahingehend modifizieren, dass anstelle von Reinaluminium eine preiswerte, carbothermisch erzeugte Al-Legierung als Reduktionsmittel verwendet wird und die Umsetzung bei höheren Temperaturen von beispielsweise 1600 °C unter Bildung einer flüssigen, kalk-

¹⁶ siehe Abschnitt 5.1

¹⁷ siehe Abschnitt 5.2.1

gesättigten CaO-Al₂O₃-(SiO₂)-Schlacke erfolgt:



$$\frac{p_{\text{Ca}}^3 \cdot a_{\text{Al}_2\text{O}_3}}{a_{\text{CaO}}^3 \cdot a_{\text{Al}}^2} = \exp \left(\frac{-\Delta G_{(5.17a)}^0}{R \cdot T} \right) \quad (5.17b)$$

$$a_{\text{CaO}} = 1; T = 1873 \text{ K}; \Delta G_{(5.17a)}^0(1873 \text{ K}) = 205 \frac{\text{kJ}}{\text{mol-FU}} [65]$$

Aluminiumhaltige Legierungen lassen sich aus kostengünstigen Rohstoffen und mit vertretbarem Energieeinsatz durch carbothermische Reduktion im Elektroofen erzeugen. So kann aus Bauxit ein silicium- und titanhaltiges Ferroaluminium mit rund 50 % Fe und 45 % Al [182, 281, 282], aus Aluminosilikaten (Schamotte, Mullit etc.) oder Tonerde-Quarz-Mischungen hingegen ein Silicoaluminium mit beispielsweise 65 % Al und 35 % Si [80, 182, 283–285] gewonnen werden. Die Al-Aktivität in diesen Legierungen ist gemäß **Abb. 5.20** und **5.21** gegenüber Reinaluminium merklich abgesenkt, was die Gewinnung erleichtert, aber ihre Wirkung als Reduktionsmittel für aluminothermische Umsetzungen verringert. Dies wird jedoch beim hier diskutierten alternativen Verfahren zur Calciumgewinnung durch die hohe Temperatur und die niedrige Al₂O₃-Aktivität in kalkgesättigten Schlacken überkompensiert.

Die Anhebung der Prozesstemperatur von 1200 °C beim konventionellen auf ca. 1600 °C beim alternativen Verfahren hat zwei Effekte: Zum einen erhöht sich der Ca-Partialdruck und damit die konvektive Stoffstromdichte des abdampfenden Calciums. Das Abknicken der Ca-CaO-Linie im Stabilitätsdiagramm für Oxide in **Abb. 2.5** auf Seite 10 veranschaulicht die reduktionsfördernde Wirkung einer Temperaturerhöhung. Zum anderen liegen sowohl die Metall- als auch die Oxidphase im flüssigen Zustand vor, so dass die Umsetzung als Flüssig-Flüssig-Reaktion mit entsprechend guter Kinetik und Homogenität abläuft und geringere Anforderungen an die Morphologie der Einsatzstoffe bestehen. Die bevorzugte Temperatur beträgt etwa 1600 °C, da bei geringeren Temperaturen der Ca-Partialdruck niedriger liegt und der Bereich der homogen flüssigen Schlacke verkleinert oder völlig verschwunden ist, während höhere Temperatur mit zunehmenden technischen Schwierigkeiten und Energieverlusten verbunden sind.

Für CaO-Al₂O₃-Schlacken, die sich bei Verwendung von Ferroaluminium als Reduktionsmittel ergeben, sind der Bereich der homogenen Schmelze und die Aktivitätsverläufe in **Abb. 5.22** dargestellt. Die ausgesprochen niedrige Al₂O₃-Aktivität bei Kalksättigung ist ersichtlich. Entsprechende Darstellungen für CaO-Al₂O₃-SiO₂-Schlacken, die sich bei Verwendung von Silicoaluminium bilden, sind in **Abb. 5.23** gezeigt. Demnach erhöht sich zum einen die Al₂O₃-Aktivität beim Übergang vom binären CaO-Al₂O₃- in das ternäre CaO-Al₂O₃-SiO₂-System nur geringfügig, so dass auch in CaO-Al₂O₃-SiO₂-Schlacken bei Kalksättigung mit sehr niedrigen Al₂O₃-Aktivitäten gerechnet werden kann. Zum anderen wird die extreme Absenkung der SiO₂-Aktivität deutlich. Folglich dürfte neben dem Aluminium auch das Silicium in gewissem Maße als Reduktionsmittel für CaO wirken.

Der Ca-Partialdruck bei 1600 °C wurde in Abhängigkeit von der Al-Aktivität in der Legierung gemäß Gleichung (5.17b) berechnet. Für die Al₂O₃-Aktivität in einer kalkgesättigten CaO-Al₂O₃-(SiO₂)-Schlacke wurde dabei ein Wert von 0,005 [146] angenommen. Die Wechselwirkungen zwischen dem entstehenden Calcium und der aluminiumhaltigen Reduktionslegierung wurden nicht berücksichtigt, da der Ca-Partialdruck über Al-Ca-,

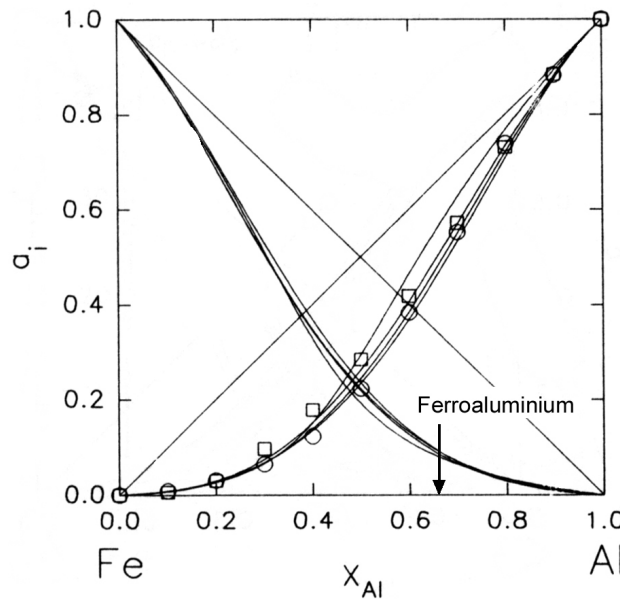


Abbildung 5.20 Aktivitätsverläufe des Al-Fe-Systems bei 1873 K [286]

Ca-Si- und Al-Ca-Si-Legierungen bei 1600 °C derart hoch ist, dass sich allenfalls geringe Mengen an Calcium in der Metallschmelze lösen. Die entsprechenden Aktivitätsverläufe sind in **Abb. 5.24** dargestellt. Obgleich die Werte bei einer Temperatur von 1350 °C ermittelt wurden, eignen sie sich für abschätzende Berechnungen bei 1600 °C. Zusätzlich beinhaltet das Diagramm den berechneten Ca-Partialdruck über den Legierungen bei 1600 °C. Enthält die verwendete Legierung einen nennenswerten Eisenanteil, wie es bei Ferroaluminium der Fall ist, so dürfte die Aktivität und damit der Dampfdruck des Calciums gegenüber den zuvor genannten Legierungen noch erhöht sein, da Eisen und Calcium eine starke Tendenz zur Entmischung mit entsprechend ausgeprägter Mischungslücke im binären System aufweisen.

Das Berechnungsergebnis ist in **Abb. 5.25** dargestellt. Demnach entwickeln sich unter geeigneten Bedingungen (hohe Temperatur, Kalksättigung der Schlacke) recht hohe Calciumdrücke, die wesentlich größer sind als beim konventionellen Verfahren¹⁸. Dies verspricht ausreichend hohe Stoffströme und damit großtechnisch akzeptable Raum-Zeit-Ausbeuten. Mit abnehmender Al-Aktivität, d. h. bei fortschreitender Entaluminierung der Legierung, verringert sich der Ca-Partialdruck zunächst nur unwesentlich, bis er bei Unterschreitung einer Al-Aktivität von etwa 0,1 rasant abfällt. Bei Einsatz von Ferro- bzw. Silicoaluminium beträgt die Al-Aktivität gemäß **Abb. 5.20** und **5.21** zu Beginn etwa 0,5 bis 0,6. Der Endwert sollte zur Sicherstellung ausreichender Ca-Partialdrücke größer als 0,05 sein, was einen entsprechenden Restgehalt an Aluminium in der Legierung bedingt.

Die beiden wesentlichen Nachteile des konventionellen Verfahrens zur aluminothermischen Calciumgewinnung, nämlich die hohen Kosten für das Reduktionsmittel Aluminiumpulver sowie die geringe Raum-Zeit-Ausbeute, werden durch den alternativen Prozess überwunden. Die höhere Prozesstemperatur erfordert allerdings mehr Heizenergie und dürfte zu einem höheren Verunreinigungsgrad des gewonnenen Calciums insbesondere durch leichtflüchtige Fremdelemente führen. Soll das erzeugte Calcium als Reduktionsmittel für Titanoxide eingesetzt werden, ist insbesondere seine Verunreinigung durch Stickstoff kritisch, während metallische Fremdelemente wie Magnesium oder Mangan in Maßen toleriert werden können. **Tab. 5.5** zeigt die chemische Analyse von Rohcalcium aus dem konventionellen aluminothermischen Verfahren.

¹⁸ ca. 1 mbar, vgl. Gleichung (5.5b) auf Seite 91

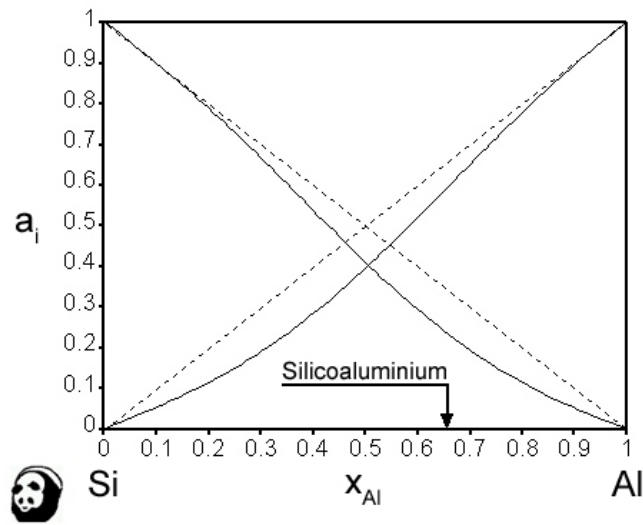


Abbildung 5.21 Berechnete Aktivitätsverläufe des Al-Si-Systems bei 1873 K

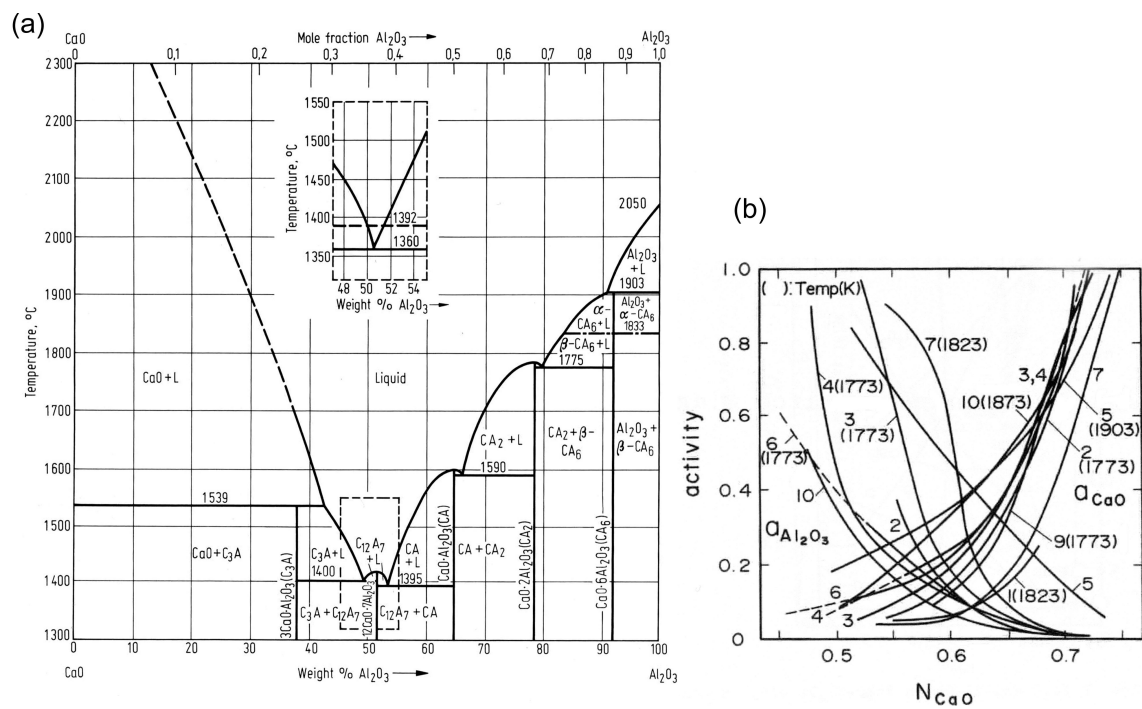
Abbildung 5.22 (a) Phasendiagramm [90] und (b) Aktivitätsverläufe [144] des Systems Al_2O_3 -CaO

Tabelle 5.5 Chemische Analyse von Rohcalcium aus dem konventionellen aluminothermischen Verfahren; Angaben in Gew.-%

Ca	Mg	Al	Mn	Fe	N	Literatur
99,0	0,50	0,30	0,01	0,008	0,08	[241]
98-99	0,5-1,0	0,01-0,2	0,005-0,02		< 0,02	[289]

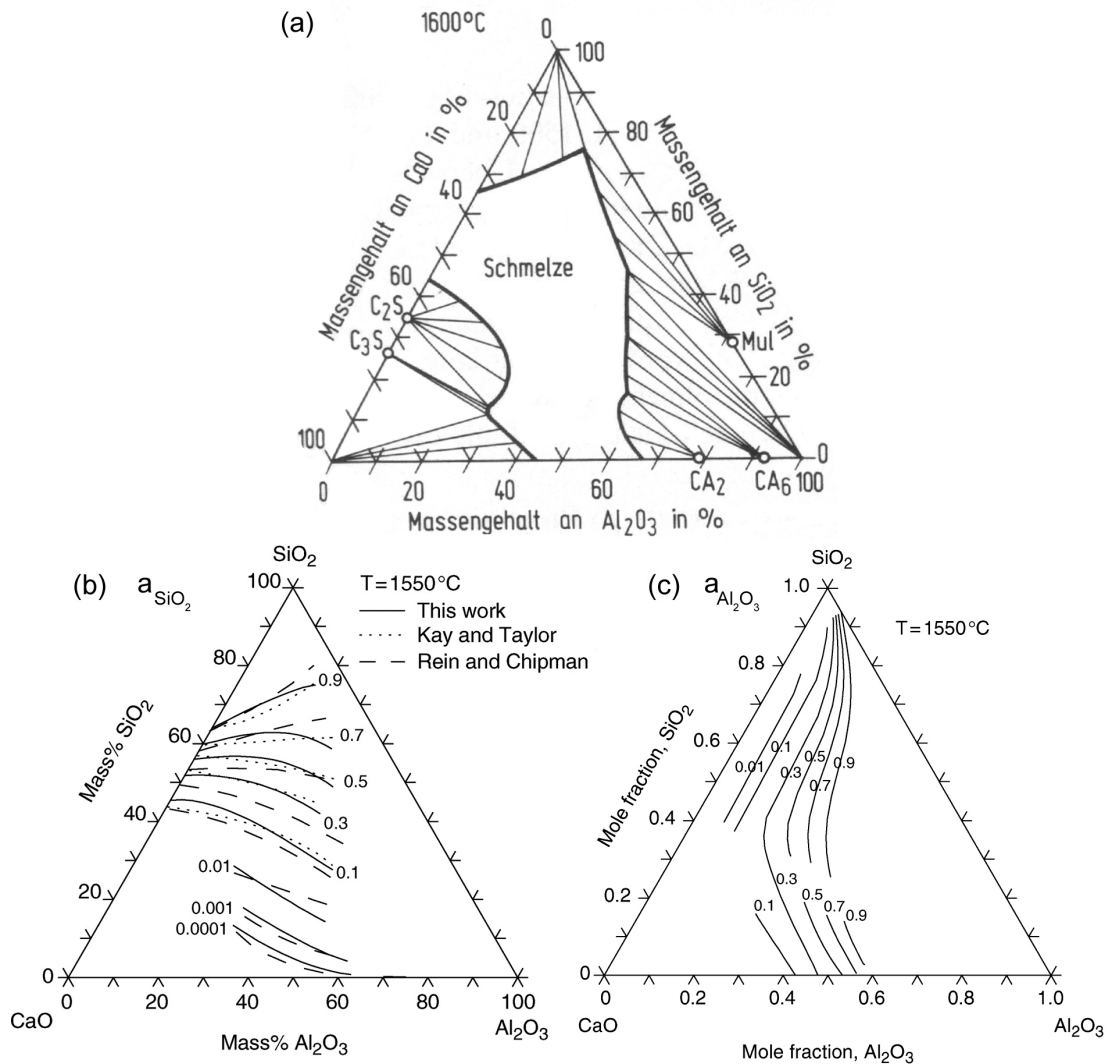


Abbildung 5.23 (a) Isothermer Schnitt bei 1600°C [287] und (b,c) Isoaktivitätslinien bei 1550°C [288] für das System Al_2O_3 - CaO - SiO_2

Ebenso wie Calcium wird auch Magnesium durch metallothermische Reduktion seines Oxids im Vakuum gewonnen. Da MgO im Vergleich zum CaO insbesondere bei erhöhten Temperaturen eine geringere thermodynamische Stabilität besitzt¹⁹, genügt für seine Reduktion ein schwächeres Reduktionsmittel, nämlich Silicium. Dieses wird aus Kostengründen nicht in reiner Form, sondern als Ferrosilicium mit 70 bis 85 % Si eingesetzt, welches durch carbothermische Reduktion von Quarz unter Zugabe von Eisenschrott im Elektroofen erzeugt wird. Die Aktivitätsverläufe dieser binären Legierung sind in **Abb. 5.26** gezeigt. Die silicothermische Reduktion des MgO wird durch massive Absenkung der SiO_2 -Aktivität wesentlich erleichtert. Zu diesem Zweck wird der Reaktionsmischung CaO hinzugefügt, zumeist in Form von kostengünstigem calcinierten Dolomit $\text{CaO} \cdot \text{MgO}$, wodurch das SiO_2 als hochschmelzendes, festes Dicalciumsilikat $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ abgebunden wird. Dadurch liegt der Mg -Partialdruck bereits bei etwa 1100°C ausreichend hoch, um Magnesium mit ausreichender Raum-Zeit-Ausbeute im Vakuum zu gewinnen:

¹⁹ vgl. **Abb. 2.5** auf Seite 10

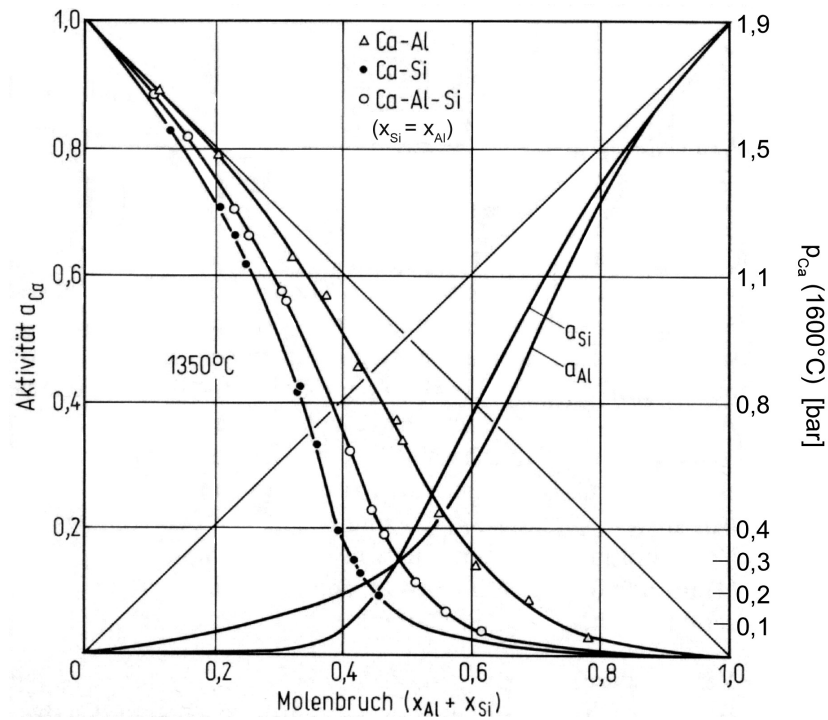


Abbildung 5.24 Aktivitätsverläufe bei 1350 °C [197] und berechneter Ca-Partialdruck bei 1600 °C für Al-Ca-, Ca-Si- und Al-Ca-Si-Legierungen

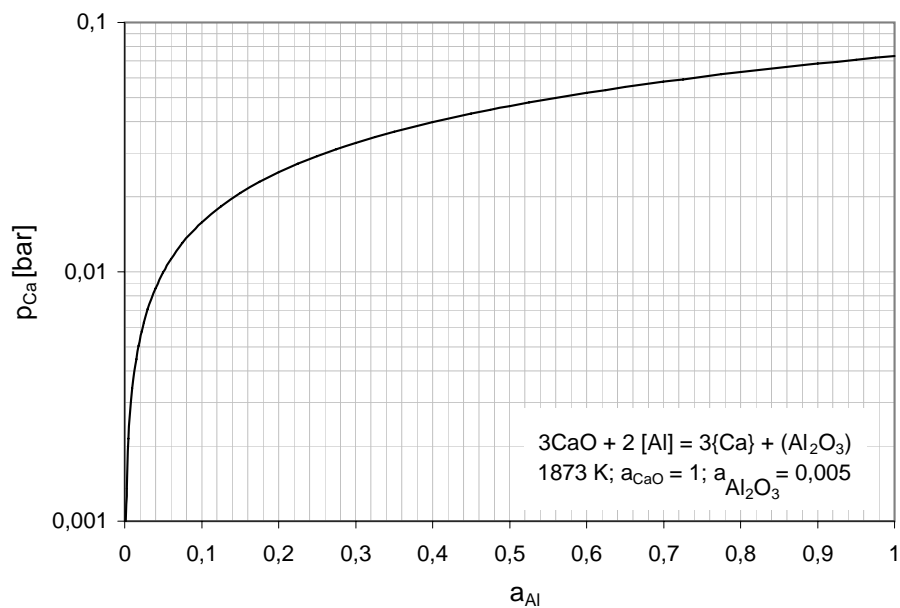


Abbildung 5.25 Nach Gleichung (5.17b) berechneter Ca-Partialdruck in Abhängigkeit von der Al-Aktivität

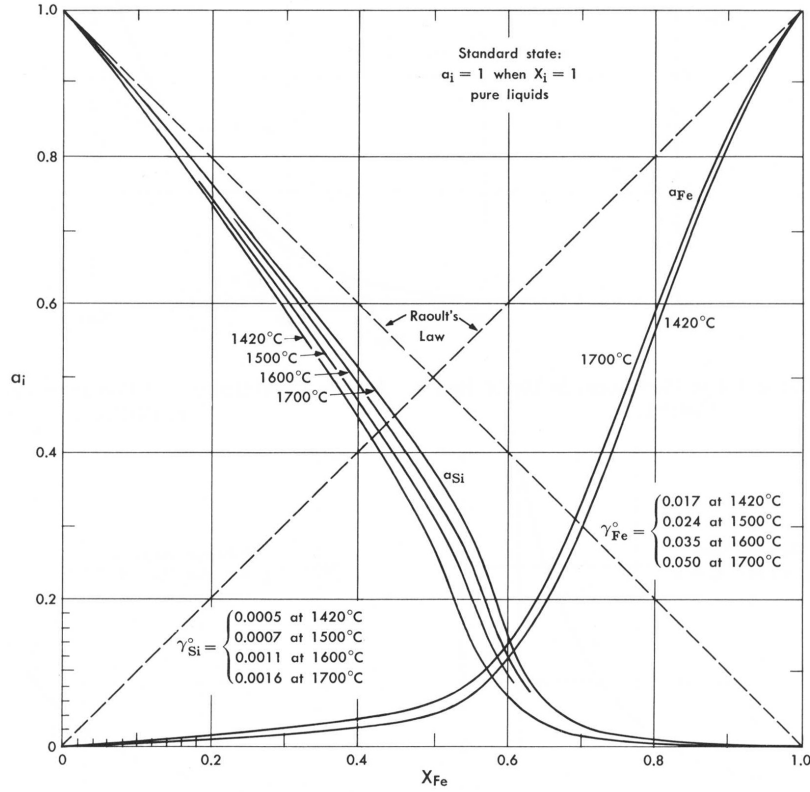
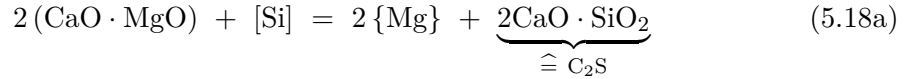


Abbildung 5.26 Aktivitätsverläufe des Fe-Si-Systems [49]



$$\frac{p_{\text{Mg}}^2 \cdot a_{\text{C}_2\text{S}}}{a_{\text{CaO} \cdot \text{MgO}}^2 \cdot a_{\text{Si}}} = \exp\left(\frac{-\Delta G_{(5.18a)}^0}{R \cdot T}\right) \quad (5.18b)$$

$$a_{\text{CaO} \cdot \text{MgO}} = 1; a_{\text{C}_2\text{S}} = 1$$

$$T = 1423 \text{ K}; \Delta G_{(5.18a)}^0(1423 \text{ K}) = 96853 \frac{\text{J}}{\text{mol-FU}} [65]$$

Die Abhängigkeit des Mg-Partialdruckes von der Si-Aktivität ist für eine repräsentative Temperatur von 1150 °C in **Abb. 5.27** dargestellt. Ein industrielles Verfahren zur silicothermische Magnesiumgewinnung ist der sog. PIDGEON-Prozess, der bei 1100 bis 1200 °C und 10^{-5} bis 10^{-4} bar in Retorten mit Chargengrößen von rund 100 kg unter hohem Arbeitsaufwand betrieben wird [290–292]. Die Umsetzung läuft als reine Fest-Fest-Reaktion zwischen dem Ferrosilicium und der hochschmelzenden C_2S -Schlacke ab. Die erforderliche Wärme für die stark endotherme Reaktion wird durch externe Beheizung erzeugt und mittels langsamer Wärmeleitung durch die Reaktorwand und die porigen Metall-Metalloxid-Briketts zum Reaktionsort übertragen, was zu einer niedrigen Raum-Zeit-Ausbeute und Energieeffizienz führt und die Chargengröße begrenzt.

Zur Erhöhung des Durchsatzes und der Chargengröße wurden Verfahren mit direkter Widerstandsbeheizung der Charge entwickelt. Während das sog. BOLZANO-Verfahren unter ansonsten gleichen Bedingungen wie das PIDGEON-Verfahren arbeitet, wird das sog. MAGNETHERM-Verfahren mit einer flüssigen Metall- sowie Schlackenschmelze bei 1500 bis 1600 °C und etwa 0,01 bis 0,1 bar betrieben [290–292]. Als Flussmittel für die Schlacke dient dabei Al_2O_3 in Form von Bauxit oder Tonerde. Die resultierende, heterogene Schla-

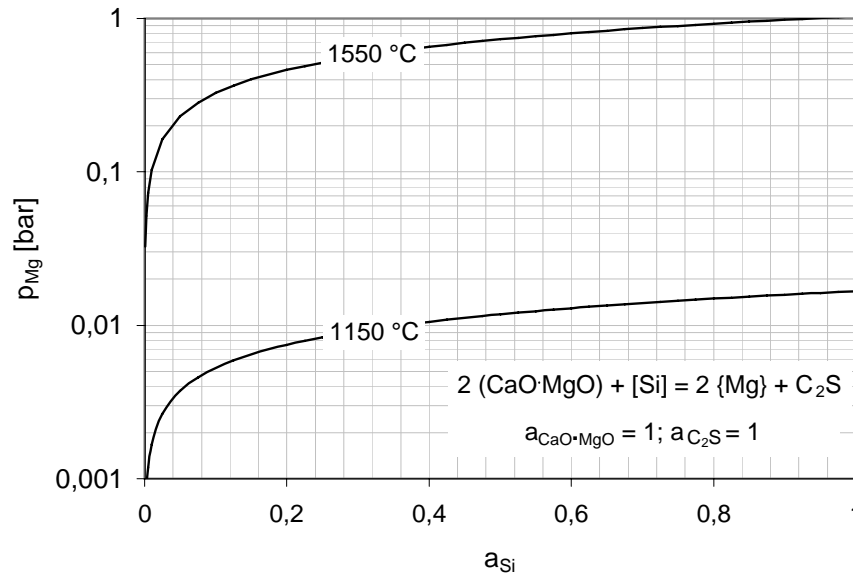


Abbildung 5.27 Nach Gleichung (5.18b) berechneter Mg-Partialdruck in Abhängigkeit von der Si-Aktivität

cke des Systems $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-MgO-SiO}_2$ besteht zu etwa 40 % aus festem Dicalciumsilikat C_2S . Demnach läuft der Prozess unter C_2S -Sättigung ab. Hingegen ist die Schlacke mit einem MgO-Gehalt von etwa 4 bis 6 % [293, 294] weder an $\text{CaO} \cdot \text{MgO}$ noch an MgO (was Ersterem thermodynamisch in erster Näherung gleichkommt) gesättigt [287]. Demzufolge sind die nach Gleichung (5.18b) berechnete Mg-Dampfdrücke höher als über realen Schlacken. **Abb. 5.27** zeigt den entsprechend berechneten Mg-Dampfdruck bei 1550 °C in Abhängigkeit von der Si-Aktivität. Auch wenn der reale Magnesiumdruck niedriger liegt als errechnet, ergeben sich im Vergleich zu den Niedrigtemperatur-Verfahren infolge der höheren Temperatur deutlich höhere Magnesiumdrücke. Dies verbessert die Raum-Zeit-Ausbeute und verringert den anlagentechnischen und energetischen Aufwand zur Vakuumherzeugung. Im Gegensatz zu den durch Fest-Fest-Reaktionen geprägten Niedrigtemperatur-Verfahren erfolgt die Umsetzung beim MAGNETHERM-Verfahren zwischen zwei flüssigen Phasen, wodurch die Makrokinetik, Wärmeübertragung und Homogenität wesentlich verbessert werden. In **Abb. 5.28** ist der Reaktor des Verfahrens schematisch dargestellt. Das MAGNETHERM-Verfahren wurde mit dem Ziel weiterentwickelt, den Prozess bei Normaldruck zu betreiben. Dadurch kann das Verfahren kontinuierlich betrieben und gänzlich auf Vakuumtechnik verzichtet werden. Um den erforderlichen Mg-Partialdruck zu erreichen, wird die Temperatur durch Lichtbogen- oder Plasmabeheizung der Schlacke auf 1700 bis 1750 °C erhöht und die MgO-Aktivität in der Schlacke durch höhere MgO-Gehalte angehoben [295, 296].

5.3 Zusammenfassung

Calciothermische Direktreduktion von Titanoxiden Calcium eignet sich gut für die Direktreduktion von Titanoxiden bzw. die Desoxidation von Titanmetall, bedingt durch seine hohe Sauerstoffaffinität, die geringen Wechselwirkungen mit Titan sowie die einfache Abtrennung des Calciums und CaO vom Titan. Um großtechnisch Titanmetall durch calciothermische Direktreduktion gewinnen zu können, müssen im Wesentlichen zwei Voraussetzungen erfüllt werden: Erstens eine exakte, homogene Reaktionsführung unter weitgehender Annäherung an das thermodynamische Gleichgewicht nebst sorgfältiger Nachbehandlung, zweitens die kostengünstige Gewinnung von Calcium bzw. geeigneten

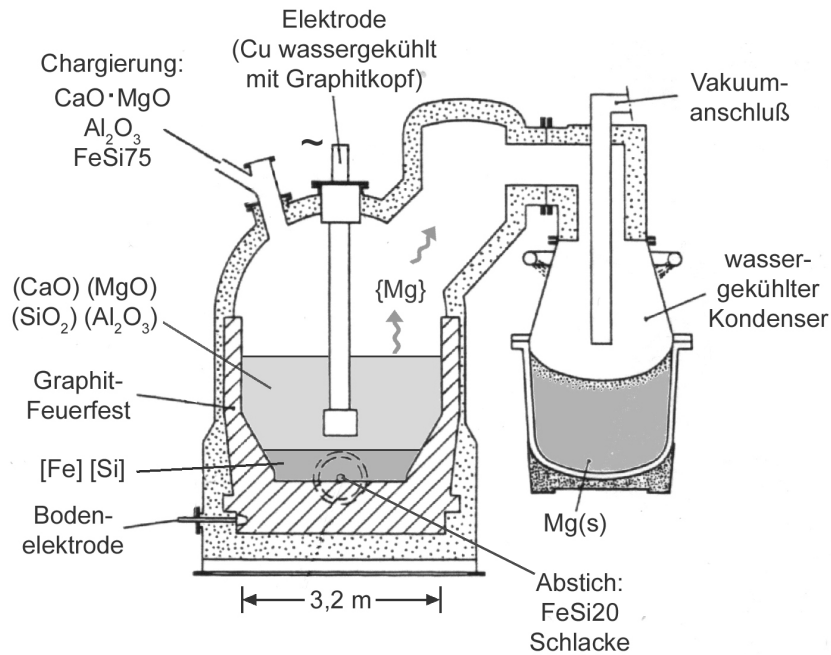


Abbildung 5.28 Reaktor des MAGNETHERM-Verfahrens (frei nach [290])

Calciumverbindungen.

Das Sauerstoffpotential des Ca-CaO-Gleichgewichtes ist ausreichend niedrig, um in Reintitan und Titanlegierungen technisch akzeptable Sauerstoffgehalte im Gleichgewichtszustand einzustellen. Der Sauerstoffgehalt im Titan nimmt mit steigender Temperatur zu und kommt im Bereich des flüssigen Titans dem technischen Grenzwert nahe oder überschreitet ihn gar. Da außerdem eine Reaktionsführung oberhalb des Ti-Schmelzpunktes keine wesentlichen Vorteile hinsichtlich der Kinetik und Produktphasentrennung bringt, die Problematik des Feuerfestmaterials sowie des Calciumverdampfens hingegen verschärft, liegt der optimale Temperaturbereich für die calciothermische Direktreduktion bei 900 bis 1300 °C. Durch Lösen des CaO in einer Salzschnmelze kann das Gleichgewicht durch Absenkung der CaO-Aktivität zu niedrigeren Sauerstoffgehalten im Titan verschoben werden, was sich infolge der erforderlichen Menge an Lösemittel allerdings nur für die Desoxidation anbietet, während die Reduktion stets unter CaO-Sättigung erfolgt. Eine Erhöhung des Ca-Partialdruckes bis hin zur Kondensation ist bei Temperaturen oberhalb des Ca-Schmelzpunktes zwingend erforderlich. Die gegenseitige Löslichkeit von Calcium und Titan ist gering und intermetallische Verbindungen existieren nicht.

Eine weitgehende Annäherung an das Reduktionsgleichgewicht ist nur bei hinreichender Kinetik und Homogenität der Umsetzung gewährleistet. Im Verlauf der Reduktion, die als Flüssig-Fest-Reaktion abläuft, bildet sich eine feste CaO-Schale um die Titanphase. Der Stofftransport von Calcium bzw. Sauerstoff durch diese Schale mittels Festkörper- bzw. Gasdiffusion kann ebenso geschwindigkeitsbestimmend sein wie die Festkörperdiffusion des Sauerstoffs in der Titanphase. Durch Verwendung fein gemahlener Titanoxid-Partikeln sowie CaCl_2 als Additiv zur anfänglichen CaO-Auflösung lässt sich die Kinetik verbessern. Voraussetzungen für eine hinreichende Homogenität sind möglichst feine Einsatzstoffe, deren innige Vermischung sowie ein allorts ausreichender Calciumüberschuss. Im Gegensatz zu Titanoxiden lässt sich Calciummetall nicht fein vermahlen, kann aber vorab zu sprödem, mahlfähigem CaH_2 hydriert werden, das unter Reduktionsbedingungen in Calcium und Wasserstoff zerfällt. Zur Vermeidung von Sintererscheinungen, welche die Homogenität merklich beeinträchtigen, kann die Reduktionstemperatur begrenzt oder die Einsatzmischung mit einem inerten Additiv versetzt werden. Hierfür bietet sich CaCl_2 an, das neben der Kinetik und Homogenität ebenso die Gestalt der Titanpartikel sowie den

Laugevorgang positiv beeinflusst und die Bildung unerwünschter Calciumtitanate verhindert.

Alternativ zu metallischem Titan kann TiH_2 durch Insitu-Hydrierung beim Abkühlen erzeugt werden. Das Hydrid ist wesentlich weniger anfällig gegen Reoxidation bei der anschließenden Handhabung und insbesondere Laugung des Pulvers und bietet Vorteile bei der pulvermetallurgischen Verarbeitung, macht allerdings einen zusätzlichen Dehydrierungsschritt erforderlich, der sich bei Bedarf mit einer Vakuumsinterung kombinieren lässt. Durch Laugen des Reaktionskuchens in Wasser und verdünnten wässrigen Säuren bei niedrigen Temperaturen lassen sich überschüssiges Calcium, CaO und CaCl_2 auf einfache Weise vom Titanmetall- bzw. Hydrid trennen. Dies hat unter möglichst geringen Säurekonzentrationen und Temperaturen zu erfolgen, um den Angriff auf die Titanphase und damit die Aufnahme von Sauer- bzw. Wasserstoff sowie Ausbringungsverluste einzuschränken.

Die Erzeugung gebrauchsfähiger Titanwerkstoffe mit Calcium als Reduktions- bzw. Desoxidationsmittel ist in zahlreichen Veröffentlichungen und Patenten dokumentiert und wurde darüber hinaus in zwei großtechnischen Verfahren, die sich aus wirtschaftlichen Gründen nicht durchgesetzt haben, erfolgreich betrieben.

Gewinnung von Calcium und Calciumhydrid Die aufwendigen pyro- bzw. elektrometallurgischen Gewinnungsverfahren bedingen den hohen Preis von Calciummetall bzw. -hydrid, wodurch deren Verwendung zur Gewinnung kostengünstiger Titanwerkstoffe verhindert wird. Die Kopplung der Calciumgewinnung mit der calciothermischen Reduktion von TiO_2 ist Bestandteil der gegenwärtigen Forschung. Aufgrund zu hoher Kosten und/oder einer unzulässigen Verunreinigung des Titans kommen CaC_2 , CaSi und sonstige Calciumlegierungen als Reduktionsmittel für Titanoxide nicht in Betracht. Durch Reduktion von CaO mit Aluminium oder Magnesium unter Wasserstoff lässt sich zwar direkt CaH_2 erzeugen, das sich allerdings kaum von den übrigen Reaktionsprodukten abtrennen lässt und teure metallische Reduktionsmittel erfordert.

Technisches Calciumcarbid, das neben rund 80 % CaC_2 noch etwa 15 % CaO sowie weitere Verunreinigungen aufweist, stellt einen kostengünstigen, industriellen Grundstoff dar. Seine thermische Spaltung ist aufgrund der erforderlichen hohen Temperaturen bzw. niedrigen Drücke unwirtschaftlich. Durch Lösen des Kohlenstoffs in einer Eisen- bzw. Manganschmelze zwecks Absenkung der C-Aktivität lassen sich zwar ausreichend hohe Ca-Dampfdrücke bei akzeptablen Temperaturen erreichen, doch macht die große Menge an Lösungsphase, die durch Frischen regeneriert werden kann und muss, das Verfahren vermutlich unwirtschaftlich. Die CaC_2 -Dissoziation unter Lösung des Calciums in Salzschnmelzen und deren anschließender Verwendung als Reduktionsmittel wird durch die CaC_2 -Löslichkeit entsprechender Salzschnmelzen verhindert. Die carbidothermische Reduktion von CaO durch CaC_2 läuft bei Temperaturen oberhalb von 1500 °C und Grobvakua im Millibar-Bereich ab und ist insbesondere in Kombination mit der calciothermischen CaO -Reduktion, d. h. bei Insitu-Bildung des CaC_2 , interessant. Die unerwünschte Rückreaktion beim Abkühlen des resultierenden Ca-CO-Gasgemisches wird sich allerdings kaum vermeiden und das Verfahren somit scheitern lassen.

Technisch umsetzbar und wirtschaftlich interessant ist hingegen die Gewinnung von Calciumhydrid durch Hydrierung von technischem Calciumcarbid im Wasserstoffstrom. Die Berechnung der Gleichgewichte im offenen System C-Ca-H liefert das Zustandsgebiet hydrierfähiger H_2 - CH_4 -Gasgemische, d. h. in Abhängigkeit von Temperatur und Druck den maximalen CH_4 -Anteil, bei dem das Carbid zum CaH_2 hydriert wird, gleichbedeutend der erreichbaren Gasausnutzung. Diese erhöht sich mit sinkender Temperatur und steigendem Druck deutlich, so dass möglichst niedrige Temperaturen (vornehmlich 400 bis 700 °C) und hohe Drücke (vornehmlich 2 bis 10 bar) verwendet werden sollten. Von wesentlicher Bedeutung für die Raum-Zeit-Ausbeute und Vollständigkeit der Hydrierung ist

deren Kinetik. Diese wird rein qualitativ auf Grundlage des Schalenmodells der Oxidreduktion behandelt. Als mögliche geschwindigkeitsbestimmende Teilschritte werden die Gasdiffusion des H_2 bzw. CH_4 durch die porige CaH_2 -Schale sowie die Phasengrenzreaktion identifiziert. Einflussgrößen sind Temperatur, Gesamtdruck, Partikeldurchmesser, Hydrierungsgrad und die Existenz von Fremdstoffen. Eine Massen- und Energiebilanz verdeutlicht die ökonomische und ökologische Umsetzbarkeit dieser CaH_2 -Gewinnungsrouten. Die wenigen Veröffentlichungen zur CaC_2 -Hydrierung bestätigen die zentrale Rolle der Kinetik und der genannten Einflussgrößen. Die Umsatzgeschwindigkeit erhöht sich u. a. mit steigender Temperatur, steigendem Druck und sinkendem Partikeldurchmesser. Unter geeigneten Bedingungen erfolgt in akzeptablen Zeiten eine weitgehende, aber nicht vollständige Hydrierung. Eine effektive Maßnahme zur Beschleunigung der Umsetzung ist die vorgeschaltete Fein- bzw. Feinstmahlung des Carbids unter Inertgas oder Wasserstoff, die sich gegebenenfalls mit dem nachfolgenden Hydrierschritt in Form einer Reaktivmahlung kombinieren lässt. Es bestehen Analogien zu den großtechnischen Prozessen der Kalkstickstoffherzeugung sowie der Kohlehydrierung.

Wasserstoff und vor allem das technische Calciumcarbid als Einsatzstoffe zur CaH_2 -Erzeugung führen in letzterem zu erheblichen Verunreinigungen, von denen insbesondere Kohlenstoff und Stickstoff bei der calciothermischen Direktreduktion von Titanoxiden problematisch sind. Zwar lässt sich durch entsprechende Maßnahmen ein technisches Calciumcarbid mit höherer Reinheit erzeugen und der Stickstoff bei der calciothermischen Reduktion als AlN abbinden, doch wird die Erzeugung eines hinreichend reinen CaH_2 durch den weiterhin hohen Verunreinigungsgrad des technischen Carbids und insbesondere die Unvollständigkeit der Hydrierung vermutlich verhindert. Da sich CaH_2 allerdings recht einfach thermisch zersetzen lässt und der Dampfdruck des freiwerdenden Calciums bei relevanten Temperaturen um $1000\text{ }^\circ\text{C}$ ausreichend hoch ist, lassen sich die destillative Raffination von verunreinigtem CaH_2 und die calciothermische Reduktion von Titanoxiden sinnvoll kombinieren. Calciumhydrid und Titanoxid sind dabei räumlich getrennt und zugleich über den Calciumdampf stofflich gekoppelt, so dass der Reduktionsvorgang ohne Übertragung der Verunreinigungen vom Hydrid auf das Titan geschehen kann. Der aus dem CaH_2 freigesetzte Wasserstoff bewirkt zudem eine Vorreduktion des TiO_2 zu Suboxiden wie Ti_2O_3 . Bei Verwendung vorgebrannter Titanoxid-Pellets mit $CaCl_2$ -Zusatz lässt sich das Verfahren in großtechnischen Fest- oder Wanderbettreaktoren betreiben und eine homogene, gleichgewichtsnahe Durchreduktion zu ausreichend reinem Titanmetall oder -hydrid erreichen.

Alternativ zur Hydrierung von technischem Calciumcarbid wird als Modifikation der konventionellen aluminothermischen Calciumgewinnung die metallothermische Hochtemperatur-Reduktion von Branntkalk durch kostengünstige, carbothermisch erzeugte Aluminiumlegierungen wie Ferro- oder Silicoaluminium diskutiert. Die hohe Temperatur von beispielsweise $1600\text{ }^\circ\text{C}$ führt zu einer Steigerung des Ca-Partialdruckes und damit der Raum-Zeit-Ausbeute und ermöglicht es, die Umsetzung als Flüssig-Flüssig-Reaktion mit entsprechend guter Kinetik und Homogenität durchzuführen. Zur Absenkung der Aktivität des entstehenden Al_2O_3 (und SiO_2) wird die $CaO-Al_2O_3-(SiO_2)$ -Schlacke an der Kalksättigung gehalten. Signifikante Wechselwirkungen des entstehenden Calciums mit der Reduktionslegierung sind nicht zu erwarten. Die in Abhängigkeit von der Al-Aktivität der Reduktionslegierung berechneten Ca-Partialdrücke liegen mit 0,01 bis 0,1 bar deutlich höher als beim konventionellen Verfahren und versprechen technisch nutzbare Stoffstromdichten. Im Vergleich zum konventionellen Prozess zeichnet sich das alternative Verfahren durch ein preiswerteres Reduktionsmittel und eine höhere Raum-Zeit-Ausbeute aus. Ein analoger, großtechnisch erprobter Prozess ist das MAGNETHERM-Verfahren, bei dem eine flüssige $CaO-MgO-Al_2O_3$ -Schlacke durch Ferrosilicium bei 1500 bis $1600\text{ }^\circ\text{C}$ silicothermisch zu dampfförmigem Magnesium mit einem Partialdruck von etwa 0,1 bis 1 bar reduziert wird.

6 Feuerfest

6.1 Grundsätzliches

Bauteile für Massenanwendungen lassen sich nur durch Umformung von Vormaterial oder durch Gießen mit hinreichender Wirtschaftlichkeit erzeugen. Dies erfordert das Schmelzen und Vergießen des Metalls und damit die Bereitstellung von geeignetem Feuerfest für raffinierte Titanbasisschmelzen¹. Hierfür wird in der Technik gegenwärtig allein das arteigene Futter in intensiv gekühltem Kupfer² angewendet. Diese Methode schließt zwar eine Verunreinigung der Titanphase und einen merklichen Feuerfestverschleiß aus, ist jedoch äußerst energieaufwendig, beschränkt Volumen und Überhitzung der Schmelze und birgt ein hohes Gefahrenpotential. Für kostenreduzierte Gewinnungsverfahren kommt ausschließlich ungekühltes Feuerfest in Betracht.

Nichtoxidische Werkstoffe wie Carbide, Nitride, Boride oder Sulfide eignen sich nicht für Titanbasisschmelzen [69, 115, 166, 297–299]. Die Hoffnung, dass Kohlenstoff durch Bildung einer passivierenden Schicht aus Titancarbid als Feuerfestmaterial eingesetzt werden kann, hat sich nicht erfüllt [69, 94, 115, 166, 298, 300, 301], so dass Kohlenstoff zwar als Formstoff, nicht jedoch als Tiegelmateriale eingesetzt wird. Anders als im Falle der ebenfalls stark sauerstoffaffinen Metalle Aluminium, Magnesium und Calcium ist für Titan das arteigene Oxid als Feuerfest nicht geeignet, bedingt durch die hohen Sauerstofflöslichkeit des Titans, den zu geringen Schmelzpunkt des TiO_2 und die Existenz der Titansuboxide. Ebenso wenig lassen sich artfremde Metalle als Feuerfest einsetzen. Als Kandidaten verbleiben somit artfremde Rein- und Mischoxide. Deren Kreis wird durch die zentralen Forderungen nach hinreichender Wirtschaftlichkeit, einem ausreichend hohen Schmelz- bzw. Erweichungspunkt, Nichttoxizität und geeigneten technologischen Eigenschaften weiter eingeschränkt. Zudem muss das jeweilige Oxid thermodynamisch ausreichend stabil sein, um nicht vom Titan metallothermisch reduziert zu werden³. In die engere Wahl kommen damit lediglich die

Reinoxide Al_2O_3 , CaO , MgO und ZrO_2

sowie die

Mischoxide CaO-MgO (Dolomit), MgAl_2O_4 (MA-Spinell), CaTiO_3 (Calciumtitanat) und CaZrO_3 (Calciumzirkonat).

Wegen der hohen Sauerstoffaffinität und -löslichkeit des Titans sind die Wechselwirkungen zwischen Metallschmelze und Feuerfest in Form des Auflösungsgleichgewicht des jeweiligen Oxids von zentraler Bedeutung. Die Auflösungskinetik dürfte bei den hohen Prozesstemperaturen von über 1500 °C schnell sein und der Gleichgewichtszustand im technischen Prozess annähernd erreicht werden, so dass im ersten Ansatz allein die Gleichgewichtslage der Auflösungsreaktion über die Eignung eines Oxids entscheidet. Das generische Auflö-

¹ Feuerfest für die modifizierte Erzeugung von Titanschlacke wird im entsprechenden Kapitel 3 behandelt

² sog. „kalter Tiegel“

³ vgl. Stabilitätsdiagramm für Oxide in **Abb. 2.5** auf Seite 10

sungsgleichgewicht lautet:

$$\text{Me}_x\text{O}_y = x [\text{Me}] + y [\text{O}] \quad (6.1a)$$

$$[\% \text{Me}]^x \cdot [\% \text{O}]^y = \frac{a_{\text{Me}_x\text{O}_y}}{f_{[\text{Me}]}^x \cdot f_{[\text{O}]}^y} \cdot \exp \left(-\frac{\Delta G_{(6.1a)}^0}{R \cdot T} \right) \quad (6.1b)$$

Das Löslichkeitsprodukt $[\% \text{Me}]^x \cdot [\% \text{O}]^y$ bestimmt die Verunreinigung der Schmelze und den Verschleiß des Feuerfests. Bei gegebener Temperatur lässt sich ein niedriges Löslichkeitsprodukt unter folgenden Gegebenheiten erreichen:

- Eine hohe thermodynamische Stabilität des Oxids (ΔG^0 stark positiv, d.h. $\Delta G_f^0(\text{Me}_x\text{O}_y)$ stark negativ)
- Eine niedrige Aktivität des Oxids (bei Reinoxiden auf Eins festgelegt, möglich hingegen in den Mischphasen CaTiO_3 , CaZrO_3 und MgAl_2O_4)
- Ein hoher Aktivitätskoeffizient des Fremdmetalls
- Ein hoher Aktivitätskoeffizient des Sauerstoffs (durch die chemische Zusammensetzung der Schmelze vorgegeben; in Titanlegierungen höher als in Reintitan)

Die drei erst genannten Aspekte lassen sich durch die Wahl des Feuerfests beeinflussen. Durch Verdampfung des Fremdmetalls oder einem Suboxid als nachgeschaltete Reaktionen kann das Auflösungsgleichgewicht des Feuerfests gestört werden:

$$[\text{Me}] = \{\text{Me}\} \quad (6.2)$$

$$x [\text{Me}] + y [\text{O}] = \{\text{Me}_x\text{O}_y\} \quad (6.3)$$

Dadurch wird der Feuerfestverschleiß erhöht und Sauerstoff in der Schmelze akkumuliert. Der Verdampfung kann mit entsprechenden Maßnahmen (Überdruckatmosphäre, optimalerweise in Kombination mit einer geschlossenen Schlackendecke zwecks Stempelwirkung⁴) begegnet werden.

Bei Verwendung einer Schlacke ist zusätzlich deren Gleichgewicht mit dem Feuerfest zu berücksichtigen, das gemäß der Molekulartheorie wie folgt formuliert werden kann:

$$\text{Me}_x\text{O}_y = (\text{Me}_x\text{O}_y) \quad (6.4a)$$

$$\frac{a_{(\text{Me}_x\text{O}_y)}}{a_{\text{Me}_x\text{O}_y}} = \exp \left(-\frac{\Delta G_{(6.4a)}^0}{R \cdot T} \right) = 1 \quad (6.4b)$$

$$a_i = \gamma_i \cdot x_i \quad (6.4c)$$

$$\stackrel{(6.4b), (6.4c)}{\Rightarrow} x_{(\text{Me}_x\text{O}_y)} = \frac{a_{\text{Me}_x\text{O}_y}}{\gamma_{(\text{Me}_x\text{O}_y)}} \quad (6.4d)$$

Der Molenbruch des Oxids in der Schlacke beeinflusst deren Eigenschaften und den Feuerfestverschleiß. Folgende Aspekte begünstigen einen geringen Molenbruch:

⁴ vgl. LEC-Verfahren ("Liquid Encapsulated CZOCHRALSKI") zur Herstellung von Verbindungshalbleitern

- Eine niedrige Aktivität des Oxids im Feuerfest⁵
- Ein hoher Aktivitätskoeffizient des Oxids in der Schlacke (vorgegeben durch die chemische Zusammensetzung der Schlacke; optimalerweise künstliche Sättigung aus den Einsatzstoffen anstelle des Feuerfests)

Im Folgenden wird die Eignung der oben genannten Rein- und Mischoxide anhand des jeweiligen thermodynamischen Gleichgewichtes untersucht, wobei als repräsentative Temperatur 2000 K angenommen wird. Im Mittelpunkt steht das Sauerstoffpotential des jeweiligen Oxids im Verhältnis zu demjenigen der Titanschmelze. Die Ergebnisse werden mit dem Schrifttum verglichen.

6.2 Reinoxide

6.2.1 CaO

Calciumoxid besitzt unter den hier betrachteten Reinoxiden gemäß dem Stabilitätsdiagramm in **Abb. 2.5** auf Seite 10 die höchste thermodynamische Stabilität, falls ein Verdampfen des Calciums verhindert wird. Die im Diagramm angenommenen Standardbedingungen treffen für das Auflösungsgleichgewicht des CaO annähernd zu, da die Löslichkeit von Calcium in Titan gemäß Abschnitt 4.2.2 gering ist, es also als reiner Stoff angenommen werden kann. Ein Vergleich der entsprechenden Linien zeigt, dass sich die Sauerstoffpotentiale von CaO und desoxidiertem Titan nur wenig unterscheiden. Die thermodynamische Stabilität von CaO könnte also knapp ausreichen, um es als Feuerfest für Reintitan einsetzen zu können. Wesentliche Voraussetzung hierfür ist die Unterdrückung der Ca-Verdampfung, zweckmäßigerweise durch eine Ar-Überdruckatmosphäre in Kombination mit einer CaF₂-CaO-Schlacke, wie bereits in Abschnitt 4 erläutert wurde. Zudem ist eine hohe Reinheit des Calciumoxids erforderlich, da thermodynamisch deutlich weniger stabile Verunreinigungen wie Fe_xO_y oder SiO_x vom Titan in die Schmelze reduziert werden und letztere verunreinigen. Für Titanlegierungen mit verringerter Ti-Aktivität dürfte sich CaO gut eignen. Dies trifft insbesondere auf die intermetallischen Titanaluminide zu, deren Ti-Aktivität gemäß **Abb. 4.9** auf Seite 53 deutlich verringert ist.

Im Schrifttum ist CaO als Feuerfest für TiAl-Schmelzen gut untersucht und wird ausnahmslos als hierfür geeignet bewertet [164, 166, 167, 183, 190, 300, 302–305]. Für Titanlegierungen mit höheren Ti-Gehalten bis hin zu Reintitan ist es laut [191, 301, 302, 304–307] ebenfalls verwendbar sein, wie beispielhaft in **Abb. 6.1** für die Legierung TiAl6V4 gezeigt ist. Hingegen ist es laut [167] nicht zum Schmelzen von TiAl6V4 geeignet. Gemäß [190] nehmen Ti-Al-Legierungen bei niedrigen Al-Gehalten entsprechend **Abb. 6.2** unzulässig hohe Sauerstoffgehalte auf. Die Diskrepanz der Literaturaussagen ist vermutlich auf unterschiedliche Oxidreinheiten und/oder unterschiedlich starke Abweichung vom thermodynamischen Gleichgewichtszustand⁶ zurückzuführen. Der Einfluss der Dichte⁷ und insbesondere der Reinheit des Calciumoxids beim Schmelzen von Reintitan ist in [191, 302] untersucht. Demnach führen bereits geringe Gehalte an Fremdoxiden, insbesondere an thermodynamisch wenig stabilem Fe₂O₃ und SiO₂, zu deutlich erhöhten Sauerstoffgehalten im Titan. Es scheint folglich geboten zu sein, CaO-Feuerfest für die Titanmetallurgie ausschließlich aus hochreinem Branntkalk oder synthetischem CaO zu fertigen. In [301] wird auf die Notwendigkeit einer Überdruckatmosphäre zur Vermeidung der Ca-Verdampfung hingewiesen; laut [166] ist die Auflösung oxidischer Tiegel in TiAl-Schmelzen unter Vakuum stärker als unter Inertgas. Das Löslichkeitsgleichgewicht des CaO in Titanbasis-schmelzen ist gemäß **Abb. 4.26** auf Seite 70 recht gut bekannt.

⁵ siehe oben

⁶ Schmelzdauer, Überhitzung, Strömungsbedingungen, Oxidoberfläche

⁷ Vergleich von Sinter- und Schmelzkalk

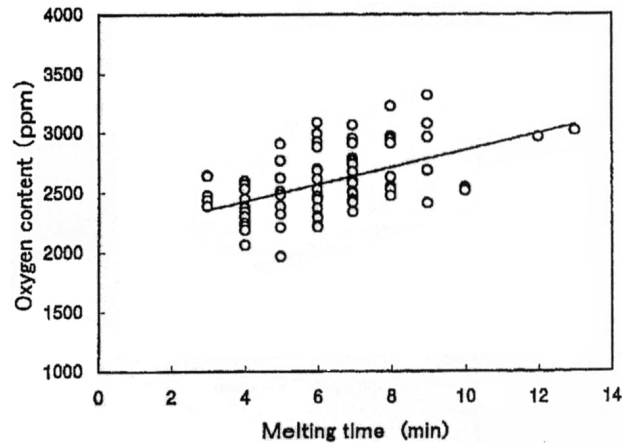


Abbildung 6.1 Sauerstoffgehalte von TiAl6V4 beim Schmelzen in CaO-Feuerfest [301]

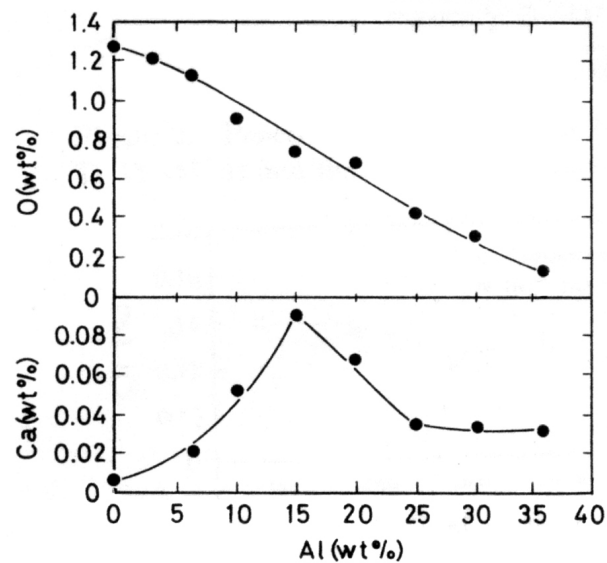


Abbildung 6.2 Ca- und O-Gehalte beim Schmelzen verschiedener Ti-Al-Legierungen im CaO-Tiegel (frei nach [190])

Für kalkgesättigte Oxidschlacken, wie sie beispielsweise im System $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-TiO}_x$ bei der zweiten Stufe der Aluminothermie vorliegen⁸, eignet sich CaO aus thermodynamischer Sicht vortrefflich, da die Schlacke bereits am Feuerfestmaterial gesättigt ist und die Auflösungsreaktion sich somit von vorneherein im Gleichgewicht befindet.

Weitere Vorzüge von CaO sind der geringe Preis und die in vielen Fällen hohe Reinheit des Rohstoffes Branntkalk. Von erheblichem technologischen Nachteil ist die starke Neigung des CaO zur Hydratation durch Luftfeuchtigkeit. Zum einen ist die Bildung des Calciumhydroxids Ca(OH)_2 mit einer deutlichen Volumenzunahme verbunden, die zum Zerfall des Gefüges und damit zur Zerstörung des Materials führt. Zum anderen zersetzt sich das Hydroxid beim Kontakt mit der Schmelze, die dadurch mit Wasser- und Sauerstoff verunreinigt wird. Die Hydroxidbildung lässt sich verhindern, indem entweder der Kontakt des CaO mit der Luft unterbunden wird oder die Temperatur permanent ausreichend hoch gehalten wird. Des Weiteren kann die Kinetik der Hydroxidbildung durch Verringerung der Oberfläche verlangsamt werden. Zur Vermeidung der Hydratation eignen sich somit

⁸ siehe Abschnitt 4.1.2.1

verschiedene Maßnahmen bei Herstellung (Sinterbedingungen und -additive, Schmelzen), Transport und Lagerung (luftdichte Verpackung, temporäre organische Schutzschicht) sowie im Betrieb (ständige Aufrechterhaltung hoher Temperaturen durch geeignete Pfannenwirtschaft, Deckelung und Pfannenbeheizung, Inertgasschutz). Der damit verbundene Aufwand und die Möglichkeit, auf alternative Feuerfestwerkstoffe zurückgreifen zu können, haben dazu geführt, dass CaO trotz seiner hervorragenden thermodynamischen Eigenschaften bisher als Feuerfest in der Technik praktisch nicht verwendet wurde. Für die Herstellung von Titanwerkstoffen dürfte der Aufwand jedoch gerechtfertigt sein. Die technische Eignung von CaO-Feuerfest aus Sinter- und Schmelzkalk ist belegt [308, 309].

6.2.2 Sonstige Reinoxide

Für Al_2O_3 ist das Auflösungsgleichgewicht gemäß **Abb. 4.12** auf Seite 57 gut bekannt. Demnach eignet sich Aluminiumoxid nicht als Feuerfest für Al-arme Titanlegierungen, da die Schmelze unzulässig viel Aluminium und Sauerstoff aufnehmen würde. Aber auch die Al-reichen Titanaluminide weisen im Gleichgewicht mit Al_2O_3 zu hohe Al-Gehalte auf. Dementsprechend wird Aluminiumoxid im Schrifttum durchweg als ungeeignet bewertet [164, 166, 167, 306, 310]. Für die Aluminothermie unter Tonerdesättigung⁹ hingegen ist Al_2O_3 angesichts der dort verwendeten, tonerdereichen Schlacke, seiner geringen Kosten sowie seiner guten technologischen Eigenschaften das Feuerfest der Wahl.

Für MgO ist das Auflösungsgleichgewicht bei niedrigen Temperaturen in **Abb. 4.25** auf Seite 68 gezeigt. Bereits bei niedrigen Temperaturen ergeben sich unzulässig hohe Sauerstoffgehalte im Titan. Bei hohen Temperaturen dürften diese noch deutlich höher liegen, wie auch aus einem Vergleich der MgO - und CaO -Linien im Stabilitätsdiagramm für Oxide abgeschätzt werden kann. Ein wesentliches Problem beim Einsatz von Magnesiumoxid liegt in der Verdampfung von elementarem Magnesium, das in Titan kaum löslich ist und unter relevanten Temperaturen einen Dampfdruck von mehreren Bar aufweist. Die Mg -Verdampfung stört das Auflösungsgleichgewicht und führt dadurch zu rasantem Verschleiß des Feuerfests, während sich der frei werdende Sauerstoff im Titan ansammelt. Dies lässt sich nur in einem Überdruckreaktor verhindern; der damit verbundene Aufwand ist jedoch nicht zu rechtfertigen. Auch für Titanaluminide dürfte MgO trotz deren geringerer Ti-Aktivität nicht geeignet sein. Die Literatur weist Magnesiumoxid übereinstimmend als ungeeignet aus [164, 166, 306].

ZrO_2 besitzt gemäß dem Stabilitätsdiagramm für Oxide eine mit Al_2O_3 vergleichbare thermodynamische Stabilität. Zirkonium und Titan sind aufgrund ihrer ähnlichen Atomstruktur lückenlos mischbar ohne wesentliche Abweichung vom idealen Mischungsverhalten [311]. Damit ist zu erwarten, dass eine Titanschmelze im ZrO_2 unzulässig hohe Zr- und O-Gehalte annimmt. Gleiches dürfte auch für Titanaluminide gelten. Dies steht in Übereinstimmung mit dem Schrifttum [166, 167, 300, 301, 312]. Für unraffinierte Rohschmelzen wie beispielsweise in der ersten Stufe der Aluminothermie¹⁰ könnte Zirkoniumoxid zwar geeignet sein, doch ist hierfür Al_2O_3 aufgrund seiner geringeren Kosten und der Funktion des Aluminiums als Legierungselement in Titanwerkstoffen vorzuziehen.

Insgesamt kommt unter den Reinoxiden somit ausschließlich CaO als Feuerfest für raffinierte Titanbasisschmelzen in Betracht. Für unraffinierte Rohschmelzen, insbesondere in der Aluminothermie, bietet sich Al_2O_3 an. **Abb. 6.3** gibt einen experimentellen Vergleich verschiedener Reinoxide als Feuerfest für TiAl-Schmelzen.

⁹ siehe Abschnitt 4.1.2.1

¹⁰ siehe Abschnitt 4.1.2.1

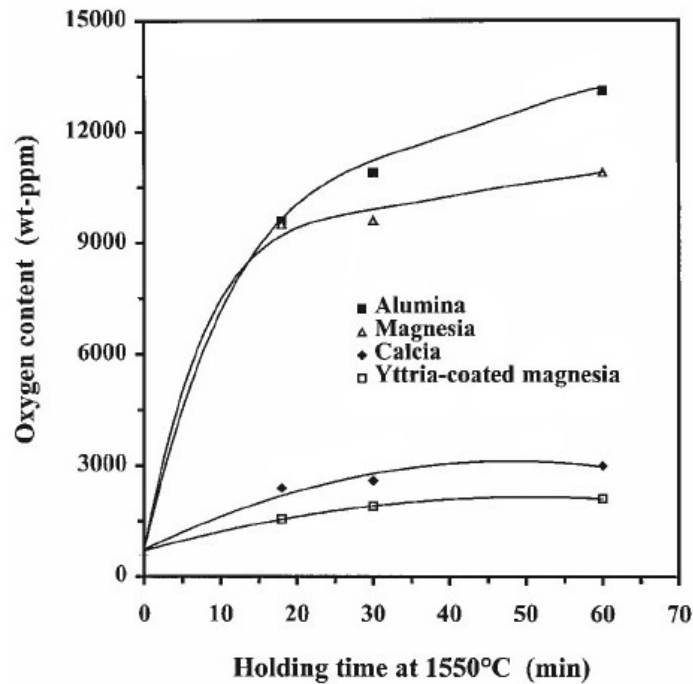


Abbildung 6.3 Sauerstoffgehalte in TiAl beim Schmelzen in verschiedenen oxidischen Feuerfestmaterialien [164]

6.3 Mischoxide

6.3.1 Berechnungsmethodik

Hinsichtlich ihrer thermodynamischen Eigenschaften können Mischoxide als Gemenge von getrennt nebeneinander vorliegenden Reinoxiden mit abgesenkter Aktivität aufgefasst werden. Dies steht in Analogie zur thermodynamischen Behandlung von Schlacken gemäß der Molekulartheorie.

Für die CaO-haltigen Mischoxide ist stets die zweite, neben dem CaO enthaltene Komponente von Interesse, da CaO unter den betrachteten reinen Oxiden das niedrigste Sauerstoffpotential aufweist und die Löslichkeit von Calcium in Titanschmelzen gering ist, so dass sich etwaige Probleme aus der jeweils anderen Komponente ergeben. Für MgAl_2O_4 (MA-Spinell) sowie CaTiO_3 (Calciumtitanat) sind Aktivitätsdaten der jeweils interessierenden Komponente für relevante Temperaturen verfügbar. Für CaZrO_3 (Calciumzirkonat) kann die minimale ZrO_2 -Aktivität aus dem Gleichgewicht zwischen CaZrO_3 und CaO abgeschätzt werden.

6.3.2 CaO-MgO (Dolomit)

Gemäß dem Phasendiagramm CaO-MgO in **Abb. 6.4** liegen Calcium- und Magnesiumoxid in Dolomit separat ohne Bildung eines Mischoxids vor. Hinzu kommt die geringe Randlöslichkeit bei relevanten Temperaturen auf der MgO-reichen Seite des Systems von etwa 1 Mol-% CaO bei 1600 °C [313] bzw. 2000 K [314]. Demzufolge ist die MgO-Aktivität in Dolomit etwa gleich Eins, so dass sich der Werkstoff aus thermodynamischer Sicht näherungsweise wie reines MgO verhält. Da sich letzteres gemäß Abschnitt 6.2.2 nicht für Titanbasisschmelzen eignet, scheidet Dolomit ebenfalls als Feuerfestwerkstoff aus.

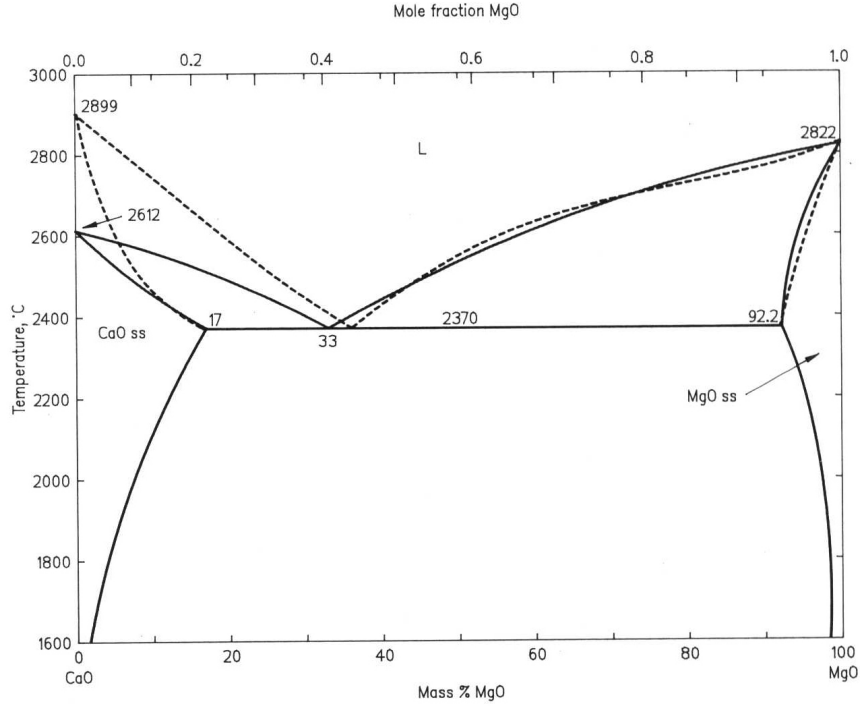


Abbildung 6.4 Phasendiagramm CaO-MgO [90]

6.3.3 MgAl_2O_4 (MA-Spinell)

Das thermodynamische Verhalten des MA-Spinells hängt wegen dessen ausgeprägten Homogenitätsbereiches vom $\frac{\text{Al}_2\text{O}_3}{\text{MgO}}$ -Verhältnis ab. Aufgrund der vernachlässigbaren Randlöslichkeiten auf der Al_2O_3 - sowie MgO -reichen Seite [315] des binären Systems in **Abb. 6.5** verhält sich ein Spinell mit Al_2O_3 -Überschuss außerhalb des Homogenitätsbereiches thermodynamisch wie reines Al_2O_3 und entsprechend bei MgO -Überschuss näherungsweise wie reines MgO , während die Aktivität der jeweils anderen Komponente erniedrigt ist. Reines Al_2O_3 und MgO eignen sich gemäß Abschnitt 6.2.2 nicht für Titanbasisschmelzen. Auch innerhalb des Homogenitätsbereiches sind die Aktivitäten der beiden Komponenten gemäß **Abb. 6.6** zwar abgesenkt, doch ist das Sauerstoffpotential beider Komponenten trotzdem zu hoch. Beispielsweise gilt für stöchiometrischen MA-Spinell mit einem $\frac{\text{Al}_2\text{O}_3}{\text{MgO}}$ -Verhältnis gleich Eins:

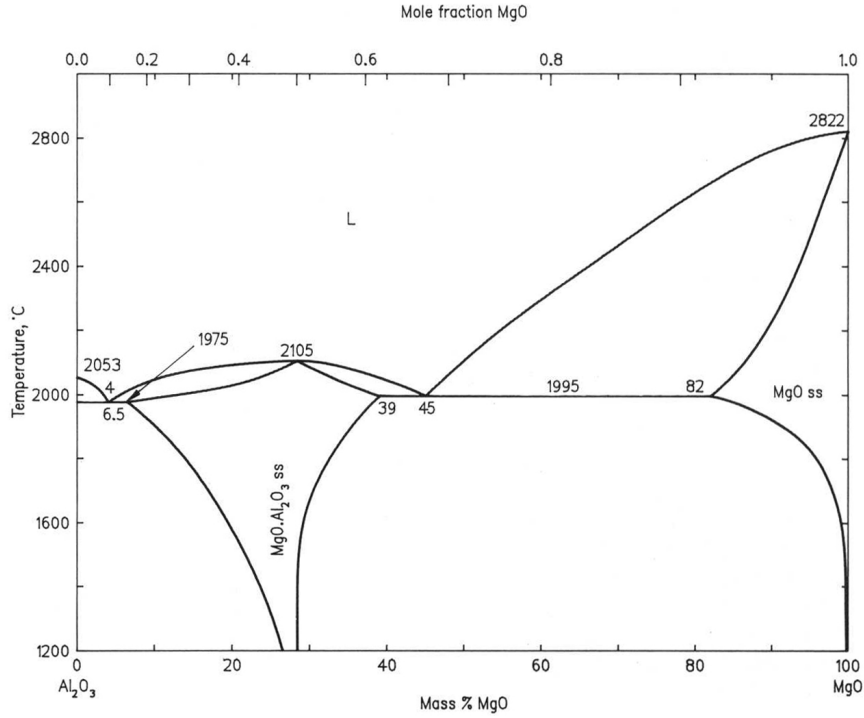
$$(\text{MgO})_{\text{MgAl}_2\text{O}_4} = \{\text{Mg}\} + \frac{1}{2} \{\text{O}_2\} \quad (6.5a)$$

$$\frac{p_{\text{Mg}} \cdot p_{\text{O}_2}^{1/2}}{a_{\text{MgO}}} = \exp \left(-\frac{-\Delta G_f^0(\text{MgO})}{R \cdot T} \right) \quad (6.5b)$$

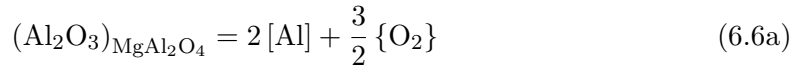
$$a_{\text{MgO}} = 0,105 \text{ [315] ; } p_{\text{Mg}} = 1 \text{ bar ; } T = 2000 \text{ K ;}$$

$$\Delta G_f^0(\text{MgO}) \approx -320000 \frac{\text{J}}{\text{mol-FU}} \text{ [65, 261]}$$

$$\Rightarrow p_{\text{O}_2} \approx 10^{-19} \text{ bar}$$

Abbildung 6.5 Phasendiagramm Al₂O₃-MgO [90]

bzw.



$$\frac{a_{\text{Al}}^2 \cdot p_{\text{O}_2}^{3/2}}{a_{\text{Al}_2\text{O}_3}} = \exp \left(- \frac{-\Delta G_f^0(\text{Al}_2\text{O}_3)}{R \cdot T} \right) \quad (6.6b)$$

$$a_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 0,414 [315] ; \quad a_{\text{Al}} < 1 ; \quad T = 2000 \text{ K} ;$$

$$\Delta G_f^0(\text{Al}_2\text{O}_3) \approx -1040000 \frac{\text{J}}{\text{mol-FU}} [65, 261]$$

$$\Rightarrow p_{\text{O}_2} > 10^{-19} \text{ bar}$$

Die berechneten Sauerstoffpotentiale liegen deutlich über denjenigen desoxidierten Titanschmelzen. Die gegebenen Aktivitätswerte gelten für 1873 K und liegen bei 2000 K tendenziell noch höher. Darüber hinaus führt selbst die minimal mögliche Al₂O₃-Aktivität¹¹ von ca. 0,03 [315] zur Aufnahme von Aluminium in Al-armen Schmelzen. MA-Spinell kommt als Feuerfest für Titanbasisschmelzen somit nicht in Frage.

6.3.4 CaTiO₃ (Calciumtitanat)

Die TiO₂-Aktivität in CaTiO₃ wird in **Tab. 4.2** auf Seite 49 bei relevanten Temperaturen ein Wert von 0,28 bzw. 0,21 angegeben. Für die nachfolgende Berechnung wird die niedrigere Aktivität ausgewählt und damit vom günstigeren Fall ausgegangen. Für das

¹¹ bei MgO-Überschuss

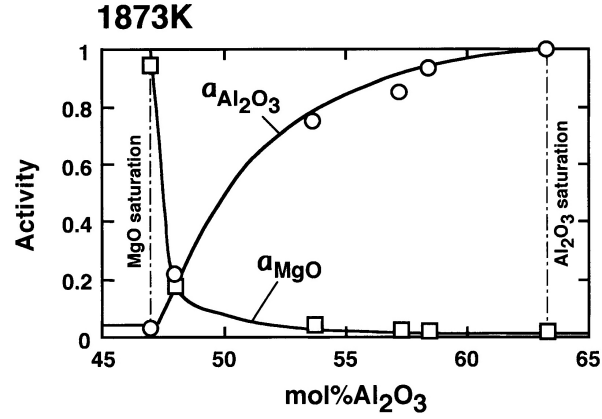


Abbildung 6.6 Aktivitäten beider Komponenten im Homogenitätsbereich des MA-Spinells [315]

Sauerstoffpotential ergibt sich:



$$\frac{a_{\text{Ti}} \cdot p_{\text{O}_2}}{a_{\text{TiO}_2}} = \exp \left(-\frac{\Delta G_f^0(\text{TiO}_2)}{R \cdot T} \right) \quad (6.7b)$$

$a_{\text{TiO}_2} \approx 0,2$ [148] ; $a_{\text{Ti}} \rightarrow 1$; $T = 2000 \text{ K}$;

$$\Delta G_f^0(\text{TiO}_2) \approx -586000 \frac{\text{J}}{\text{mol-FU}} \quad [65, 261]$$

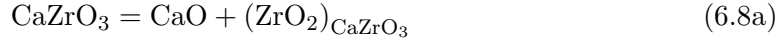
$$\Rightarrow p_{\text{O}_2} \approx 10^{-16} \text{ bar}$$

Dieser Wert ist deutlich zu hoch. Darüber hinaus dürfte der TiO_2 -Anteil des CaTiO_3 bei niedrigen Sauerstoffpotentialen zu Suboxiden wie Ti_2O_3 oder TiO reduziert werden, was zur Zerstörung des Feuerfests führen könnte. CaTiO_3 eignet sich demnach nicht als Feuerfest für Titanbasisschmelzen.

6.3.5 CaZrO_3 (Calciumzirkonat)

Literaturangaben zur ZrO_2 -Aktivität in CaZrO_3 sind offenbar nicht verfügbar. Dennoch kann die minimale ZrO_2 -Aktivität durch Berechnung fundiert abgeschätzt werden. Gemäß dem Phasendiagramm CaO-ZrO_2 in **Abb. 6.7** besteht das heterogene Gleichgewicht $\text{CaZrO}_3\text{-CaO}$ bis über 2000°C , der Homogenitätsbereich des CaZrO_3 ist vernachlässigbar und die Randlöslichkeit auf der CaO -reichen Seite des Systems ist recht gering. Damit kann die minimale ZrO_2 -Aktivität im CaZrO_3 , die sich bei CaO -Überschuss ergibt, abgeschätzt

werden:



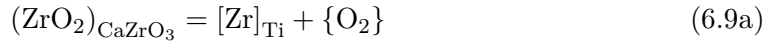
$$\frac{a_{\text{CaO}} \cdot a_{\text{ZrO}_2}}{a_{\text{CaZrO}_3}} = \exp \left(-\frac{\Delta G^0}{R \cdot T} \right) \quad (6.8b)$$

$$a_{\text{CaO}} \approx 1 ; \quad a_{\text{CaZrO}_3} = 1 ; \quad T = 2000 \text{ K} ;$$

$$\Delta G^0 \approx 53000 \frac{\text{J}}{\text{mol-FU}} [65, 261, 316]$$

$$\Rightarrow a_{\text{ZrO}_2} \approx 0,04$$

Damit gilt für das Sauerstoffpotential des CaZrO_3 :



$$\frac{a_{\text{Zr}} \cdot p_{\text{O}_2}}{a_{\text{ZrO}_2}} = \exp \left(-\frac{\Delta G_f^0(\text{ZrO}_2)}{R \cdot T} \right) \quad (6.9b)$$

$$a_{\text{ZrO}_2} \approx 0,04 ; \quad a_{\text{Zr}} < 1 ; \quad T = 2000 \text{ K} ;$$

$$\Delta G_f^0(\text{ZrO}_2) = -727000 \frac{\text{J}}{\text{mol-FU}} [65, 261]$$

$$\Rightarrow p_{\text{O}_2} > 10^{-21} \text{ bar}$$

Das minimal mögliche Sauerstoffpotential des CaZrO_3 liegt in derselben Größenordnung wie für reines CaO . Allerdings ist die reale Zr-Aktivität auf Grund der Löslichkeit von Zirkonium in Titan kleiner Eins und das Sauerstoffpotential entsprechend erhöht. Wie bereits dargelegt wurde, weicht die Zr-Aktivität in Titan nicht wesentlich vom idealen Mischungsverhalten ab. Somit ist eine unzulässige Verunreinigung der Titanschmelze mit Sauerstoff und Zirkonium zu erwarten und die Eignung von CaZrO_3 als Feuerfest für Titanbasis-schmelzen fragwürdig. Dies ist in [317] bestätigt: Beim Schmelzen von Titanaluminiden mit 48 At.-% Al, 2 At.-% Cr und 2 At.-% Nb im Vakuuminduktionsofen führten CaZrO_3 -Schichten, die mittels Plasmaspritzen auf Graphit- bzw. SiC-Tiegel aufgebracht worden waren, zu einer unzulässigen Verunreinigung der Schmelze mit 0,43 bzw. 0,32 % O sowie 0,35 bzw. 1,07 % Zr. In [304] wird CaZrO_3 als geeigneter Formstoff für Titanlegierungen beschrieben. Da das Calciumzirkonat nach CaO die beste Eignung als Feuerfest für Titanbasisschmelzen besitzt, könnte es für Funktionalteile eingesetzt werden, falls diese nicht aus CaO gefertigt werden können und sich der Gleichgewichtszustand mit der Schmelze nicht einstellt.

6.4 Zusammenfassung

Zur Herstellung kostengünstiger Titanwerkstoffe ist in Abkehr von der gegenwärtigen technischen Praxis die Verwendung von ungekühltem Feuerfest erforderlich. Nichtoxidische Werkstoffe, insbesondere auch Kohlenstoff, sind hierfür nicht geeignet. Der Kreis in Frage kommender Oxide wird durch wirtschaftliche, physikalische, thermodynamische und technologische Anforderungen eingeschränkt auf die Reinoxide Al_2O_3 , CaO , MgO und ZrO_2 sowie die Mischoxide CaO-MgO (Dolomit), MgAl_2O_4 (MA-Spinell), CaTiO_3 (Calciumtitanat) und CaZrO_3 (Calciumzirkonat).

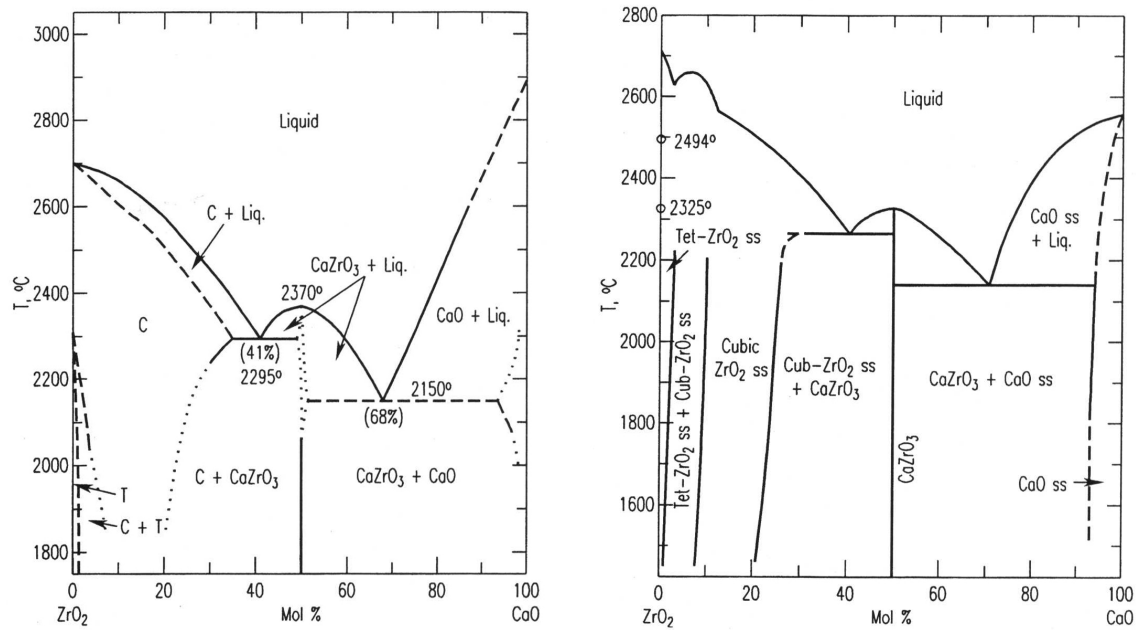


Abbildung 6.7 Phasendiagramm CaO-ZrO₂ in zwei Varianten mit unterschiedlicher Randlöslichkeit auf der CaO-reichen Seite des Systems [318]

Wegen der hohen Sauerstoffaffinität und -löslichkeit des Titans sowie der schnellen Auflösungskinetik steht das Gleichgewicht des jeweiligen Oxids mit der Metallschmelze im Mittelpunkt. Um ein geringes Löslichkeitsprodukt $[\%Me]^x \cdot [\%O]^y$ zu erreichen und damit die Verunreinigung der Schmelze und den Verschleiß des Feuerfests niedrig zu halten, sind eine hohe thermodynamische Stabilität und bei Mischoxiden eine niedrige Aktivität des Oxids sowie ein hoher Aktivitätskoeffizient des Fremdmetalls im Titan erforderlich. Durch Verdampfung des Fremdmetalls oder eines Suboxids kann das Auflösungsgleichgewicht gestört werden. Bei Verwendung einer Oxidschlacke ist eine künstliche Sättigung der Schlacke durch die Einsatzstoffe anstelle des Feuerfests optimal.

Thermodynamische Gleichgewichtsbetrachtungen ergeben in Übereinstimmung mit dem Schrifttum, dass unter den betrachteten Reinoxiden ausschließlich CaO als Feuerfest für raffinierte Titanbasisschmelzen in Betracht kommt. Für unraffinierte Rohschmelzen, insbesondere bei der Aluminothermie, bietet sich Al₂O₃ an.

Obwohl CaO thermodynamisch ausgesprochen stabil und der Aktivitätskoeffizient des Calciums aufgrund der geringen Ca-Löslichkeit des Titans hoch ist, unterscheiden sich die Sauerstoffpotentiale von CaO und desoxidiertem Reintitan nur geringfügig. Als Feuerfest für Reintitan könnte sich CaO knapp eignen. Wesentliche Voraussetzung hierfür ist eine ausreichend hohe Reinheit des Oxids. Die entsprechenden Literaturaussagen sind widersprüchlich, vermutlich aufgrund unterschiedlicher CaO-Reinheiten und Abweichungen vom thermodynamischen Gleichgewicht. Für Titanlegierungen mit geringeren Gehalten und damit Aktivitäten des Titans dürfte CaO geeignet sein, was im Schrifttum insbesondere für Titanaluminide ausnahmslos und umfassend bestätigt wird. Für kalkgesättigte Oxidschlacken ist Calciumoxid aus thermodynamischer Sicht vorzüglich geeignet. Von erheblichem technologischen Nachteil ist jedoch seine Neigung zur Hydratation durch Luftfeuchtigkeit, die durch Bildung des Hydroxids Ca(OH)₂ zum Gefügezerfall und zur Verunreinigung der Schmelze mit Wasser- und Sauerstoff führt. Vermeiden lässt sich die Hydratation durch verschiedene, auch großtechnisch durchführbare Maßnahmen, deren Aufwand zu rechtfertigen sein dürfte. Die technische Eignung von CaO-Feuerfest aus Sinter- und Schmelzkalk ist belegt.

Das Sauerstoffpotential aller betrachteten Mischoxide, das anhand der Molekulartheorie

ermittelt wird, liegt über demjenigen des reinen CaO und disqualifiziert sie als Feuerfest für Titanbasisschmelzen. Evtl. könnte CaZrO_3 unter Ungleichgewichtsbedingungen im Bedarfsfall für Funktionalteile eingesetzt werden.

In **Abb. 6.8** ist das Sauerstoffpotential als zentrale Größe des Auflösungsgleichgewichtes für die betrachteten Oxide unter verschiedenen Bedingungen demjenigen sauerstoffhaltiger Reintitanschmelzen gegenübergestellt. Auch hieraus ist die alleinige, jedoch fragliche Eignung von CaO ersichtlich.

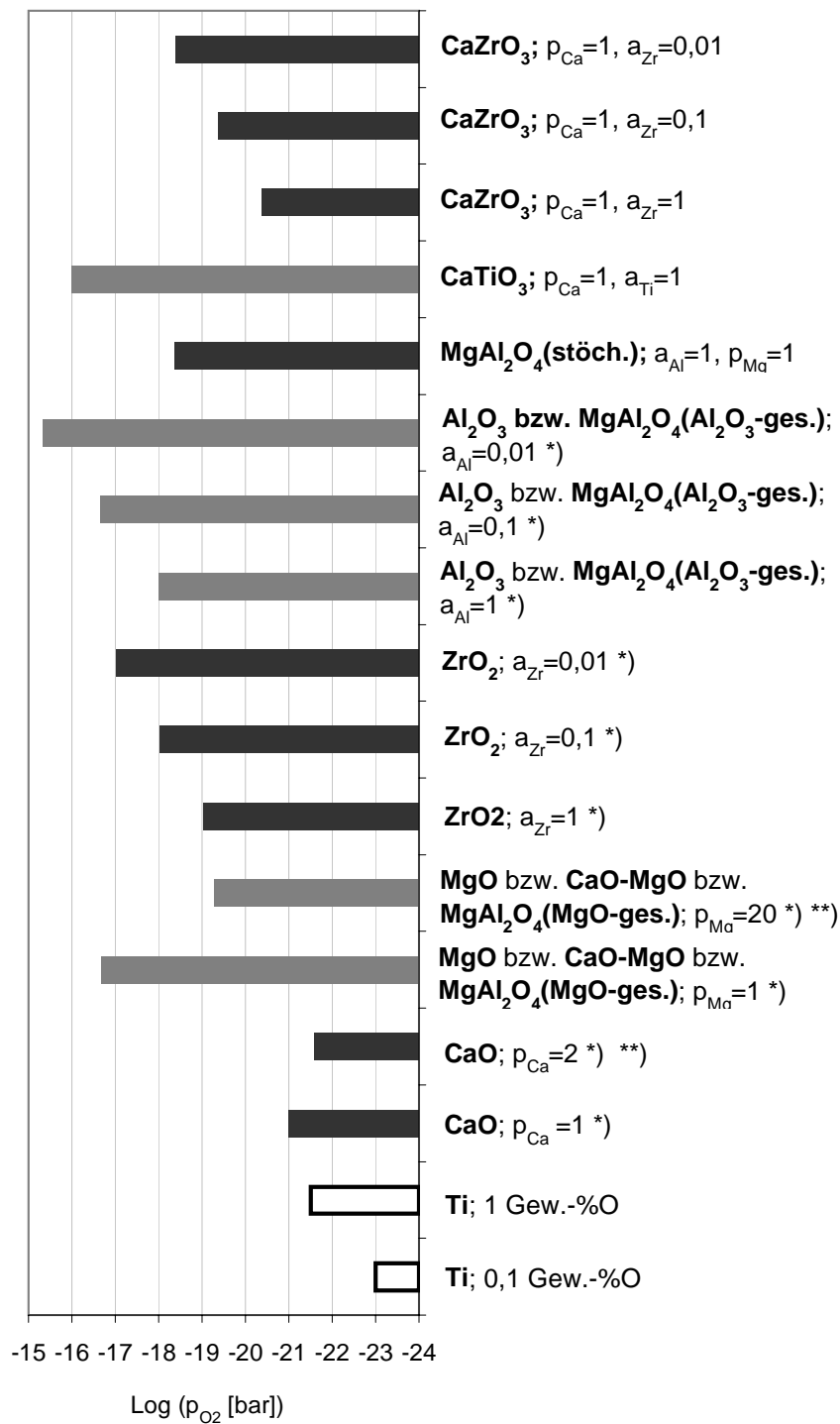


Abbildung 6.8 Sauerstoffpotential von Oxiden und sauerstoffhaltigem Titan bei 2000 K

*) berechnet nach Daten aus [65]

**) p_i = p_i^{max}

7 Fazit

Um den großen Vorkommen titanhaltiger Rohstoffe gerecht werden und die herausragende Eigenschaften der Titanwerkstoffe auch in Massenanwendungen nutzen zu können, ist in Ergänzung zur konventionellen Gewinnungsrouten ein alternatives Gewinnungsverfahren mit substantiell verringerten Kosten als Hauptziel erforderlich. Ein derartiges Alternativverfahren muss folgendes leisten: Die Vorbehandlung armer Titanerze zu einem geeigneten Einsatzstoff, dessen Reduktion und ggf. Raffination zu einem hinreichend reinen Metall sowie die Erzeugung von verarbeitungsfähigen Vorprodukten. Dabei sind als Nebenziele ein niedriger Energieverbrauch und eine geringe Umweltbelastung anzustreben.

Ausgehend vom gegenwärtigen Stand der Forschung und Technik werden in der vorliegenden Arbeit neuartige Konzepte zur pyrometallurgischen Gewinnung kostengünstiger Titanwerkstoffe entwickelt, die den Bogen von preiswerten Rohstoffen bis zum metallischen Vormaterial schlagen.

Zur Nutzbarmachung der reichlich vorhandenen, eisenhaltigen Armerze wird die *modifizierte Erzeugung von Titanschlacke* konzipiert. Infolge geänderter Anforderungen der nachgeschalteten Prozessstufen wird hierbei im Gegensatz zum konventionellen Prozess CaO als Flussmittel verwendet und dadurch die Einstellung und Lage des Metall-Schlacke-Gleichgewichtes vorteilhaft beeinflusst. Dies gewährleistet deutlich geringere FeO-Gehalte sowie eine merkliche Vorreduktion des Titans, wobei die Bildung unerwünschter Carbido- oder Oxicarbidgephasen vermieden werden muss. Als Feuerfest wird unter Gleichgewichtsbedingungen CaTiO_3 favorisiert. Desweiteren werden optionale Zusatzmaßnahmen vorgeschlagen. Diese Prozessstufe hat insgesamt gute Erfolgsaussichten.

Um eine signifikante Verringerung der Prozessstufen und -kosten zu erreichen, muss die Reduktion des Titanoxids zum Metall direkt, d. h. ohne Umweg über Zwischenverbindungen geschehen, was die Einstellung eines ausgesprochen niedrigen Sauerstoffpotentials erforderlich macht. Während die gegenwärtige Forschung hierfür schmelzflusselektrolytische Reduktionsverfahren fokussiert, deren Kostensenkungspotential infolge generischer und titanspezifischer Umstände jedoch bezweifelt werden darf, werden in der vorliegenden Arbeit zwei Varianten der metallothermischen Reduktion diskutiert.

Bei der *aluminothermischen Direktreduktion und Raffination* wird zunächst eine Ti-Al-O-Vorlegierung erzeugt. Im Mittelpunkt steht hierbei das thermodynamische Gleichgewicht zwischen der Metallschmelze und der am jeweiligen Feuerfest gesättigten Al_2O_3 -CaO-TiO_x-Schlacke bei etwa 1700 °C. Die Gleichgewichtslage ist allein beeinflussbar durch die Mischphasenthermodynamik der Schlacke, die infolge der Multivalenz des Titans und des amphoteren Verhaltens des Aluminiums und Titans komplex ist. Um einen optimalen Kompromiss zwischen möglichst niedrigen Al- und O-Gehalten, einer hohen Titan-Ausbeute und einer geringen Schlackenmenge zu erzielen, wird eine zweistufige Reaktionsführung entwickelt: In der ersten Stufe erfolgt die Aluminothermie unter Tonerdesättigung im Al_2O_3 -Tiegel. Es ergibt sich eine Metallschmelze, die aufgrund der hohen Al_2O_3 -Aktivität beträchtliche Al- und O-Gehalte aufweist und in die nachfolgende Prozessstufe überführt wird, sowie eine weitgehend ausreduzierte, titanarme Schlacke, die verworfen wird. In der zweiten Stufe wird die aluminothermische Reduktion durch Aufgabe einer CaO-TiO_x-Mischung fortgesetzt, nun jedoch unter Kalksättigung im CaO-Tiegel. Die substantiell erniedrigte Al_2O_3 -Aktivität führt hierbei zu verringerten Al- und O-Gehalten im Metall. Die kalkgesättigte Schlacke wird im Gegenstrom zum Metall in die erste Prozessstufe

rezykliert. Das jeweilige thermodynamische Gleichgewicht ist für die erste Stufe unter Tonerdesättigung gut untersucht, für die zweite Stufe unter Kalksättigung hingegen unbekannt. Die Raffination der aluminothermisch erzeugten Vorlegierung zur vergießfähigen Schmelze erfolgt durch Fällungsdesoxidation mit Calcium im CaO-Tiegel, wobei die Verdampfung des Calciums vermieden und im Falle von Reintitan ein ausreichender Sauerstoffabbau noch nachgewiesen werden muss. Als optionale, zusätzliche Raffinationsmaßnahme wird die Entaluminierung durch Subchloriddestillation mittels Spülen mit TiCl_4 , Chlor oder rezykliertem AlCl_3 vorgeschlagen. Der Erfolg der aluminothermischen Route hängt im Wesentlichen ab von den zugrundeliegenden thermodynamischen Gleichgewichten, die darauf schließen lassen, dass sich das Verfahren insbesondere zur Gewinnung von Titanaluminiden gut eignet.

Die *calciothermische Direktreduktion* von Titanoxiden als zweite Variante führt in einem einzigen Schritt zu ausreichend reinen, pulverigen Titanwerkstoffen bzw. TiH_2 und ist umfassend untersucht. Die Reduktion erfolgt bei 900 bis 1300 °C unter Kalksättigung als Flüssig-Fest-Reaktion, wobei zur Gewährleistung einer ausreichenden Kinetik und Homogenität feine, sorgfältig gemischte Einsatzstoffe sowie die Verwendung von CaCl_2 als Additiv erforderlich sind. Durch anschließende Laugung in Wasser und verdünnten wässrigen Säuren ist eine einfache Phasentrennung der Reaktionsprodukte möglich. Im Mittelpunkt der calciothermischen Route steht die kostengünstige Gewinnung des Reduktionsmittels Calcium bzw. CaH_2 . Zu diesem Zweck wird die Hydrierung von technischem Calciumcarbid bei 400 bis 700 °C und 2 bis 10 bar in CaH_2 und gasförmige Kohlenwasserstoffe konzipiert, die in Analogie zur großtechnischen Kalkstickstoff-Erzeugung und Kohlehydrierung steht und wenig untersucht ist. Wesentlich für dieses Verfahren ist eine hinreichende Kinetik als Voraussetzung für akzeptable Raum-Zeit-Ausbeuten und Umsatzgrade. Zu diesem Zweck wird das Carbid zuvor unter Inertgas bzw. Wasserstoff fein- bis feinstgemahlen oder die Hydrierung in Form einer Reaktivmahlung durchgeführt. Für den Fall, dass die Reinheit des so erzeugten CaH_2 für den Einsatz als Reduktionsmittel nicht ausreicht, wird eine Kombination aus destillativer Raffination des verunreinigten Hydrids und calciothermischer Dampfreduktion von Titanoxid durch Kopplung über gasförmiges Calcium vorgeschlagen. Alternativ zur Carbidhydrierung wird die metallothermische Reduktion von Branntkalk durch carbothermisch erzeugte Aluminiumlegierungen bei etwa 1600 °C diskutiert, die sich im Vergleich zur konventionellen aluminothermischen Calciumgewinnung durch ein preiswerteres Reduktionsmittel sowie eine höhere Raum-Zeit-Ausbeute auszeichnet.

Als *Feuerfest* für raffinierte Titanbasisschmelzen kommt im Rahmen kostenminimierter Alternativverfahren ausschließlich CaO in Betracht, dessen Eignung empfindlich von der Oxidreinheit und Calciumverdampfung abhängt und für Reintitan noch zu zeigen ist.

Eine Weiterverfolgung der hier entwickelten Konzepte dürfte fachlich zu vertreten sein. Nachdem in der vorliegenden Arbeit der Forschungs- und Technikstand sowie die relevanten Grundlagen und Fragestellungen weitgehend dargestellt wurden, wäre das Ziel zukünftiger Untersuchungen eine Beurteilung der technischen Umsetzbarkeit besagter Konzepte anhand von Versuchen im Labor- und Technikumsmaßstab sowie durch Modellierung und Simulation.

Literaturverzeichnis

- [1] Anonymus: *The Economics of Titanium Metal*. Roskill Information Services, 2007
- [2] M. Holz: *European Titanium Market – Current and Future Scenario*. In: *Titanium 2006*. International Titanium Association, 2006
- [3] H. Sibum, V. Güther, O. Roidl, F. Habashi, H. U. Wolf: *Titanium, Titanium Alloys, and Titanium Compounds*. In: M. Bohnet (Hrsg.): *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Band 37. Wiley-VCH, 2005
- [4] P. Crowson: *Minerals Handbook 2000-2001*. Mining Journal Books, 2001
- [5] S. Sattelberger: *Titan*. In: R. Dittmeyer (Hrsg.), W. Keim (Hrsg.), G. Kreysa (Hrsg.), A. Oberholz (Hrsg.): *Winnacker/Küchler: Chemische Technik*. Band 6a. Wiley-VCH, 2006
- [6] J. W. Reeves, T. Tang: *Potential New TiO₂ Ores and TiCl₄ Technologies*. In: G. Lütjering (Hrsg.), J. Albrecht (Hrsg.): *Ti-2003: Science and Technology; Proceedings of the Tenth World Conference on Titanium*. Band 1. Wiley-VCH, 2004, Seiten 129–134
- [7] J. Gambogi: *Titanium and Titanium Dioxide*. Mineral Commodity Summaries, U. S. Geological Survey, 2008
- [8] S. Kosemura, E. Fukasawa, S. Ampo, T. Shiraki, T. Sannohe: *Technology Trend in Titanium Sponge and Ingot Production*. Nippon Steel Technical Report, Nr. 85, 2002
- [9] T. Noda: *Improving Titanium Sponge Production: A Sequel*. Journal of Metals, Band 40 (1988), Heft 7, Seiten 12–13
- [10] K. Rüdinger, R. Fichte, R. Feld, H. U. Wolf: *Titan, Titan-Legierungen und Titan-Verbindungen*. In: E. Bartholomé (Hrsg.): *Ullmann's Enzyklopädie der technischen Chemie*. Band 23. Verlag Chemie, 1983
- [11] R. B. Subramanyam: *Some recent innovations in the Kroll process of titanium sponge production*. Bulletin of Materials Science, Band 16 (1993), Heft 6, Seiten 433–451
- [12] E. R. Poulsen, J. A. Hall: *Extractive Metallurgy of Titanium: A review of the State of the Art and Evolving Production Technologies*. Journal of Metals, Band 35 (1983), Heft 6, Seiten 60–65
- [13] M. Nanyo, K. Mimura, N. Sato: *Intelligent Metallurgy of Rare Metals (I). Titanium, its light and shadow (IV)*. Bulletin of the Research Institute of Mineral Dressing and Metallurgy, Tohoku University, Band 43 (1987), Heft 1, Seiten 66–90
- [14] F. W. Wessel: *Titanium*. In: *Mineral facts and problems*. Bureau of Mines Bulletin 667, U. S. Government Printing Office, 1976

- [15] D. Knittel: *Titanium and Titanium Alloys*. In: M. Grayson et al. (Hrsg.): *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*. Band 23. Wiley, 1983
- [16] H. B. Bomberger, F. H. Froes: *The Melting of Titanium*. Journal of Metals, Band 36 (1984), Heft 12, Seiten 39–47
- [17] T. E. Norgate, S. Jahanshahi, W. J. Rankin: *Assessing the environmental impact of metal production processes*. Journal of Cleaner Production, Band 15 (2007), Heft 8–9, Seiten 838–848
- [18] C. K. Gupta: *Chemical Metallurgy*. Wiley-VCH, 2003
- [19] J. Gambogi: *Titanium*. In: *Minerals Yearbook 1991*. Band 1. U. S. Government Printing Office, 1991
- [20] G. Pfaff: *Anorganische Pigmente*. In: R. Dittmeyer (Hrsg.), W. Keim (Hrsg.), G. Kreysa (Hrsg.), A. Oberholz (Hrsg.): *Winnacker/Küchler: Chemische Technik*. Band 7. Wiley-VCH, 2006
- [21] Y. P. Kudryavskii: *Physicochemical Principles and Technology of Processing and Neutralization of Titanium Production Wastes*. Russian Journal of Applied Chemistry, Band 77 (2004), Heft 5, Seiten 701–707
- [22] J. W. Reeves, R. G. Reeves: *Waste metal chloride processing and chlorine recycle*. In: B. Mishra (Hrsg.), G. J. Kipouros (Hrsg.): *Titanium Extraction and Processing*. The Minerals, Metals & Materials Society, 1997
- [23] W. J. Kroll: *Aktuelle Probleme der Metallurgie des Titans. Teil I: Anreicherung der Titan-Erze*. Metall, Band 9 (1955), Heft 1/2, Seiten 1–6
- [24] P. Ehrlich: *Zur Metallurgie des Titans*. Chemie Ingenieur Technik, Band 29 (1957), Heft 9, Seiten 557–562
- [25] R. Kieffer, G. Jangg, P. Ettmayer: *Sondermetalle*. Springer, 1971
- [26] A. D. Hartman, S. J. Gerdemann, J. S. Hansen: *Producing Lower-Cost Titanium for Automotive Applications*. JOM, Band 50 (1998), Heft 9, Seiten 16–19
- [27] H. Sibum: *Low-Cost Production Lines for Emerging Applications Like Automotive*. In: G. Lütjering (Hrsg.), J. Albrecht (Hrsg.): *Ti-2003: Science and Technology; Proceedings of the Tenth World Conference on Titanium*. Band 5. Wiley-VCH, 2004, Seiten 3419–3426
- [28] Y. J. Wu, Q. W. Duan, L. Zhou: *The Development and Application of Low Cost Titanium Powder for Automobile*. In: G. Lütjering (Hrsg.), J. Albrecht (Hrsg.): *Ti-2003: Science and Technology; Proceedings of the Tenth World Conference on Titanium*. Band 1. Wiley-VCH, 2004, Seiten 517–524
- [29] D. S. van Vuuren, A. D. Engelbrecht, T. D. Hadley: *Opportunities in the Electro-winning of Molten Titanium from Titanium Dioxide*. JOM, Band 57 (2005), Heft 10, Seiten 53–55
- [30] F. H. Froes, M. N. Gungor, M. A. Imam: *Cost-Affordable Titanium: The Component Fabrication Perspektive*. JOM, Band 59 (2007), Heft 6, Seiten 28–31
- [31] G. Lütjering, J. C. Williams: *Titanium*. Springer, 2007
- [32] M. Jackson, K. Dring: *A review of advances in processing and metallurgy of titanium alloys*. Materials Science and Technology, Band 22 (2006), Heft 8, Seiten 881–887

- [33] O. Kubaschewski: *Physikalisch-chemische Grundlagen zur Titan-Metallurgie*. Angewandte Chemie, Band 72 (1960), Heft 7/8, Seiten 255–263
- [34] W. J. Kroll: *The Present State of Titanium Extractive Metallurgy*. Transactions AIME, Band 215 (1959), Seiten 546–553
- [35] National Materials Advisory Board (Hrsg.): *Direct Reduction Processes for the Production of Titanium Metal*. National Academy of Sciences & National Academy of Engineering, USA, 1974.
<http://handle.dtic.mil/100.2/ADA374031>, Zugriff am 21.10.2008
- [36] F. H. Hayes, H. B. Bomberger, F. H. Froes, L. Kaufman, H. M. Burte: *Advances in Titanium Extraction Metallurgy*. Journal of Metals, Band 36 (1984), Heft 6, Seiten 70–76
- [37] P. C. Turner, A. D. Hartman, J. S. Hansen, S. J. Gerdemann: *Low cost titanium - myth or reality*. In: P. R. Taylor (Hrsg.): *EPD Congress 2001*. TMS, 2001
- [38] E. H. Kraft: *Summary of Emerging Titanium Cost Reduction Technologies*. EHK-Technologies, 2004
- [39] R. O. Suzuki: *Direct reduction processes for titanium oxide in molten salt*. JOM, Band 59 (2007), Heft 1, Seiten 68–71
- [40] *International Round Table on Titanium Production in Molten Salts*. Unveröffentlichter Tagungsband, Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt, 2002
- [41] K. Sommer, B. Friedrich: *Titanium Molten Salt Electrolysis – Latest Developments*. In: GDMB (Hrsg.): *EMC 2005 Proceedings*. Band 4. GDMB Medienverlag, 2005, Seiten 1495–1508
- [42] M. Niinomi (Hrsg.), S. Akiyama (Hrsg.), M. Hagiwara (Hrsg.), M. Ikeda (Hrsg.), K. Maruyama (Hrsg.): *Ti-2007: Science and Technology. Proceedings of the 11th World Conference on Titanium*. The Japan Institute of Metals, 2007
- [43] O. Schauerte: *Titan im Fahrzeugbau*. In: M. Peters (Hrsg.), C. Leyens (Hrsg.): *Titan und Titanlegierungen*. Wiley-VCH, 2002
- [44] H. Friedrich, J. Kiese, H.-G. Haldenwanger, A. Stich: *Titanium in Automotive Applications – Nightmare, Vision or Reality*. In: G. Lütjering (Hrsg.), J. Albrecht (Hrsg.): *Ti-2003: Science and Technology; Proceedings of the Tenth World Conference on Titanium*. Band 5. Wiley-VCH, 2004, Seiten 3393–3402
- [45] W. Martienssen (Hrsg.), H. Warlimont (Hrsg.): *Springer Handbook of Condensed Matter and Materials Data*. Springer, 2005
- [46] W.-E. Wang, Y. S. Kim: *A thermodynamic evaluation of the titanium-oxygen system from $O/Ti = 0$ to $3/2$* . Journal of Nuclear Materials, Band 270 (1999), Seiten 242–247
- [47] T. Rosenqvist: *Principles of Extractive Metallurgy*. McGraw-Hill, 1983
- [48] M. Maeda, T. Yahata, K. Mitugi, T. Ikeda: *Aluminothermic Reduction of Titanium Oxide*. Materials Transactions JIM, Band 34 (1993), Heft 7, Seiten 599–603
- [49] J. F. Elliot, M. Gleiser, V. Ramakrishna: *Thermochemistry for steelmaking: thermodynamic and transport properties*. Addison-Wesley, 1960

- [50] W. Kroll: *Verformbares Titan und Zirkon*. Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie, Band 234 (1937), Heft 1, Seiten 42–50
- [51] G. Ye, T. Rosenqvist: *Phase relations in the Ti-Si-Ca-O system under reducing conditions, and silicothermic reduction of titanium oxide*. Scandinavian Journal of Metallurgy, Band 20 (1991), Seiten 222–228
- [52] T. A. Henrie, H. Dolezal, E. K. Kleespies: *Magnesium reduction of titanium oxides in a hydrogen atmosphere*. Patent US 3140170, 1964
- [53] I. G. Sharma, D. K. Bose: *Preparation of titanium by magnesiothermic reduction of rutile and molten salt electrorefining*. Transactions of the Indian Institute of Metals, Band 46 (1993), Heft 5, Seiten 297–303
- [54] R. O. Suzuki, K. Tarenuma, K. Ono: *Calciothermic Reduction of Titanium Oxide and in-situ Electrolysis in Molten CaCl₂*. Metallurgical and Materials Transactions B, Band 34B (2003), Seiten 287–295
- [55] C. Jörgensen, I. Thorngren: *Thermodynamic Tables for Process Metallurgists*. Almqvist & Wiksell, 1969
- [56] P. Waldner, G. Eriksson: *Thermodynamic Modelling of the System Titanium-Oxygen*. Calphad, Band 23 (1999), Heft 2, Seiten 189–218
- [57] O. Kubaschewski, W. A. Dench: *The Free-Energy Diagram of the System Titanium-Oxygen*. Journal of the Institute of Metals, Band 82 (1953/1954), Heft 87-91, Seiten 87–91
- [58] Y. A. Chang, D. C. Hu: *On the Gibbs Energy Interaction Parameters of Oxygen and Nitrogen in Liquid Alloys*. Metallurgical Transactions B, Band 10B (1979), Heft 1, Seiten 43–48
- [59] K. Ono, S. Miyazaki: *Study on the Limit of Deoxidation of Titanium and the Reduction of Titanium Dioxide by Saturated Calcium Vapors*. Journal of the Japan Institute of Metals, Band 49 (1985), Heft 10, Seiten 871–875
- [60] M. Cancarevic, M. Zinkevich, F. Aldinger: *Thermodynamic description of the Ti-O system using the associate model for the liquid phase*. Calphad, Band 31 (2007), Seiten 330–342
- [61] K. L. Komarek, M. Silver: *Thermodynamic Properties of Zirconium-Oxygen, Titanium-Oxygen und Hafnium-Oxygen Alloys*. In: International Atomic Energy Agency (Hrsg.): *Thermodynamics of Nuclear Materials*. International Atomic Energy Agency, 1962, Seiten 749–766
- [62] R. O. Okabe, T. H. and. Suzuki, T. Oishi, K. Ono: *Thermodynamic Properties of Dilute Titanium Solid Solution in Beta Phase*. Materials Transactions JIM, Band 32 (1991), Heft 5, Seiten 485–488
- [63] H. Niiyama, Y. Tajima, F. Tsukihashi, N. Sano: *Deoxidation equilibrium of solid titanium, zirconium and niobium with calcium*. Journal of the Less-Common Metals, Band 169 (1991), Seiten 209–216
- [64] T. H. Waseda, K. T. Jacob, Y. Waseda: *The Thermodynamics of Oxygen in Reactive Metals*. In: Y. Waseda (Hrsg.), M. Isshiki (Hrsg.): *Purification Process and Characterization of Ultra High Purity Metals*. Springer, 2001
- [65] I. Barin: *Thermochemical data of pure substances*. VCH, 1989

- [66] J. Barksdale: *Titanium - Its Occurrence, Chemistry, and Technology*. The Ronald Press Company, 1966
- [67] P. Gross, D. L. Levi: *Verfahren zum Herstellen von Titan*. Patent DE 974695, 1961
- [68] K. J. Korpi, R. C. Johnson: *Method of refining metals*. Patent US 3001867, 1961
- [69] A. D. McQuillan, M. K. McQuillan: *Titanium*. Butterworths Scientific Publications, 1956
- [70] W. J. Kroll: *Die Metallurgie des Titans und Zirkons*. Zeitschrift für Metallkunde, Band 45 (1954), Heft 2, Seiten 67–75
- [71] T. Oi, T. Okabe: *Fundamental Study on Titanium Production Process by the Disproportionation Reactions of Titanium Subchloride*. In: M. Niinomi (Hrsg.), S. Akiyama (Hrsg.), M. Hagiwara (Hrsg.), M. Ikeda (Hrsg.), K. Maruyama (Hrsg.): *Ti-2007: Science and Technology. Proceedings of the 11th World Conference on Titanium*. The Japan Institute of Metals, 2007
- [72] A. Visnapuu, B. C. Marek, J. W. Jensen: *Conversion of ilmenite to rutile by a carbonyl process*. U. S. Bureau of Mines, Report of Investigation 7719, 1973
- [73] J. Pesl, R. H. Eric: *High temperature carbothermic reduction of Fe_2O_3 - TiO_2 - M_xO_y oxide mixtures*. Minerals Engineering, Band 15 (2002), Seiten 971–984
- [74] P. C. Pistorius: *Ilmenite smelting: the basics*. Journal of the Southern African Institute of Mining and Metallurgy, Band 108 (2008), Heft 1, Seiten 35–43
- [75] R. Kieffer, F. Lihl, E. Effenberger: *Über die karbidothermische Herstellung von Metallen der IVa-, Va- und VIa-Gruppe und deren Legierungen*. Zeitschrift für Metallkunde, Band 60 (1969), Heft 2, Seiten 94–100
- [76] F. Habashi: *Principles of extractive metallurgy*. Gordon and Breach, 1986
- [77] J. H. Zietsman, P. C. Pistorius: *Process mechanisms in ilmenite smelting*. Journal of The South African Institute of Mining and Metallurgy, Band 105 (2005), Seiten 229–235
- [78] R. K. Galgali, S. Bhattacharjee, S. K. Singh, P. K. Mishra, T. K. Mukherjee: *In-flight thermal plasma processing of prereduced ilmenite to produce titania rich slag*. Canadian Metallurgical Quarterly, Band 46 (2007), Heft 1, Seiten 11–16
- [79] K. K. Sahu, T. C. Alex, D. Mishra, A. Agrawal: *An overview on the production of pigment grade titania from titania-rich slag*. Waste Management & Research, Band 24 (2006), Heft 1, Seiten 74–79
- [80] A. G. E. Robiette: *Electric Smelting Processes*. Griffin, 1973
- [81] P. C. Pistorius: *The relationship between FeO and Ti_2O_3 in ilmenite smelter slags*. Scandinavian Journal of Metallurgy, Band 31 (2002), Seiten 120–125
- [82] M. Gous: *An overview of the Namakwa Sands Ilmenite Smelting Operations*. In: R. T. Jones (Hrsg.): *Southern African Pyrometallurgy 2006*. South African Institute of Mining and Metallurgy, 2006, Seiten 189–202
- [83] H. Kotzé, D. Bessinger, J. Beukes: *Ilmenite Smelting at Ticor SA*. In: R. T. Jones (Hrsg.): *Southern African Pyrometallurgy 2006*. South African Institute of Mining and Metallurgy, 2006, Seiten 203–214

- [84] P. C. Pistorius, C. Coetzee: *Physicochemical Aspects of Titanium Slag Production and Solidification*. Metallurgical and Materials Transactions B, Band 34B (2003), Heft 5, Seiten 581–588
- [85] B.-C. Ban, J. Krüger: *Reduzierendes Schmelzen von Quilon-Ilmenit im Gleichstromlichtbogenofen (GLBO)*. Erzmetall, Band 41 (1988), Heft 5, Seiten 278–284
- [86] A. M. Garbers-Craig, P. C. Pistorius: *Slag-refractory interactions during the smelting of ilmenite*. South African Journal of Science, Band 102 (2006), Heft 11-12, Seiten 575–580
- [87] N. Ma, N. A. Warner: *Smelting reduction of ilmenite by carbon in molten pig iron*. Canadian Metallurgical Quarterly, Band 38 (1999), Heft 3, Seiten 165–173
- [88] G. M. Denton, A. F. S. Schoukens: *The Production of high titania slag from ilmenite*. Patent EP 0583126, 1994
- [89] J. Pesl, R. H. Eric: *High-Temperature Phase Relations and Thermodynamics in the Iron-Titanium-Oxygen System*. Metallurgical and Materials Transactions B, Band 30B (1999), Seiten 695–705
- [90] Verein Deutscher Eisenhüttenleute: *Slag Atlas*. Verlag Stahleisen, 1995
- [91] J. Pesl, R. H. Eric: *Metal-Slag Equilibria between Iron rich Metal and high Titania Slag*. Erzmetall, Band 51 (1998), Heft 6, Seiten 419–428
- [92] T. Mizoguchi, Y. Ueshima: *Determination of the Ti_2O_3 -CaO- Al_2O_3 Phase Diagram at Steelmaking Temperature*. Tetsu-to-Hagané, Band 91 (2005), Heft 4, Seiten 376–382
- [93] R. H. Nafziger: *Electric furnace smelting and refining of prereduced titaniferous materials*. Transactions of the Institution of Mining and Metallurgy, Section C, Band 87 (1978), Seiten C120–C128
- [94] European Productivity Agency: *Titanium, Zirconium and some Other Elements of Growing Industrial Importance*. Organisation for European Economic Co-Operation, 1956
- [95] G. Lailach: *Method and system for concentrating metal sulfate-containing sulfuric acid*. Patent WO 2008003297, 2008
- [96] D. Horstmann: *Das Zustandsschaubild Eisen-Kohlenstoff und die Grundlagen der Wärmebehandlung der Eisen-Kohlenstoff-Legierungen*. Verlag Stahleisen, 1985
- [97] A. Jongejan, A. L. Wilkins: *A re-examination of system CaO- TiO_2 at liquidus temperatures*. Journal of the Less-Common Metals, Band 20 (1970), Heft 4, Seiten 273–279
- [98] J. Pesl: *Thermodynamics and phase equilibria in the Fe-Ti-O system at 1500°C and 1600°C and metal-slag-equilibria pertinent to ilmenite smelting*. Dissertation, University of the Witwatersrand, Johannesburg, 1997
- [99] J. M. Eriksen, E. C. Robles, T. Rosenqvist: *Equilibrium between Liquid Fe-Ti-O Slags and Metallic Iron*. Steel Research International, Band 78 (2007), Heft 9, Seiten 671–675
- [100] J. M. A. Geldenhuis, P. C. Pistorius: *The use of commercial oxygen probes during the production of high titania slags*. Journal of the South African Institute of Mining and Metallurgy, Band 99 (1999), Seiten 1

- [101] B.-C. Ban, J. Krüger: *Reduzierendes Schmelzen hochtitanhaltiger Schlacken im Gleichstromlichtbogenofen (GLBO)*. Erzmetall, Band 41 (1988), Seiten 491–497
- [102] D. J. Swinden, D. G. Jones: *Arc-furnace smelting of Western Australian beach sand ilmenite*. Transactions of the Institution of Mining and Metallurgy, Section C, Band 87 (1978), Seiten C83–C87
- [103] T. Noda: *Titanium from Slag in Japan*. Journal of Metals, Band 17 (1965), Heft 1, Seiten 25–32
- [104] W. Pluschkell: *Mikro- und Makrokinetik*. Vorlesung, Institut für Metallurgie, TU Clausthal, 2008
- [105] A. J. Merchant, N. A. Warner: *Smelting reduction of hematite and titania-bearing ores*. Transactions of the Institution of Mining and Metallurgy, Section C, Band 101 (1992), Seiten C177–C182
- [106] J. T. Chao, J. Cook, A. E. Grau: *Study of the reactivities of solid carbon reductants in molten high-titania slags*. In: H. A. Fine (Hrsg.), D. R. Gaskell (Hrsg.): *Second International Symposium on Metallurgical Slags and Fluxes*. The Metallurgical Society of AIME, 1984
- [107] I. D. Sommerville, H. B. Bell: *The Behaviour of Titania in Metallurgical Slags*. Canadian Metallurgical Quarterly, Band 21 (1982), Heft 2, Seiten 145–155
- [108] M. M. Eissa, K. A. El-Fawakhry, W. Taylor, H. S. El-Faramawy, A. M. Ahmed: *Ferrous Oxide Activity in FeO-TiO₂-CaO-MnO System*. Scandinavian Journal of Metallurgy, Band 24 (1995), Heft 4, Seiten 168–175
- [109] M. M. Eissa, K. A. El-Fawakhry, W. Taylor, H. El-Faramawy, A. M. Ahmed: *Ferrous Oxide Activity in FeO-TiO₂-CaO-Al₂O₃ System*. ISIJ International, Band 36 (1996), Heft 5, Seiten 512–516
- [110] H. Ohta, H. Suito: *Activities in CaO-MgO-Al₂O₃ Slags and Deoxidation Equilibria of Al, Mg, and Ca*. ISIJ International, Band 36 (1996), Heft 8, Seiten 983–990
- [111] H. U. Ross: *Smelting Titaniferous Ores*. Journal of Metals, Band 10 (1958), Heft 6, Seiten 407–411
- [112] Y. Morizane, B. Ozturk, R. J. Fruehan: *Thermodynamics of TiO_x in Blast Furnace-Type Slags*. Metallurgical and Materials Transactions B, Band 30B (1999), Seiten 29–43
- [113] I. P. Semik: *Viscosity, melting, and thickening of Ti slags of the system SiO₂-TiO₂-CaO at a constant content of Al₂O₃ 17% and MgO 8%*. Izvestiya Akademii Nauk SSSR, Otdelenie Tekhnicheskikh Nauk, 1941, Heft 9, Seiten 59–76. Siehe auch: Chemical Abstracts, Band 39, Seite 483
- [114] H. G. Fisk: *A High-Lime Refractory Resistant to Phosphate Melts – Studies in the System CaO-TiO₂*. Journal of the American Ceramic Society, Band 34 (1951), Heft 1, Seiten 9–13
- [115] E. J. Chapin, H. W. Friske: *A Metallurgical Evaluation of Refractory Compounds for Containing Molten Titanium. Part II - Carbon, Graphite and Carbides*. Naval Research Laboratory, 1954. <http://handle.dtic.mil/100.2/AD054127>, Zugriff am 02.03.2009

- [116] W. B. H. Winterhager: *Die Gewinnung von Titan-Schlacken-Konzentraten aus eisenreichen Ilmeniten*. In: L. Brandt (Hrsg.): *Forschungsberichte des Wirtschafts- und Verkehrsministeriums Nordrhein-Westfalen*. Westdeutscher Verlag, 1956
- [117] A. H. Roberson, L. H. Banning: *Preparation and Chlorination of Titaniferous Slag From Idaho Ilmenites*. Transactions AIME, Band 203 (1955), Heft 12, Seiten 1335–1342
- [118] G. Volkert (Hrsg.), K.-D. Frank (Hrsg.), R. Durrer (Hrsg.): *Metallurgie der Ferrolegierungen*. Springer, 1972
- [119] E. Beppler, R. Fichte, A. Berger, H. Weber: *Mangan*. In: E. Bartholomé (Hrsg.): *Ullmann's Encyklopädie der technischen Chemie*. Band 16. Verlag Chemie, 1978, Seiten 425–466
- [120] P. T. Stroup: *Carbothermic Smelting of Aluminium*. Transactions of the Metallurgical Society of AIME, Band 230 (1964), Heft 9, Seiten 356–372
- [121] K. Motzfeldt, H. Kvande, A. Schei, K. Grjotheim: *Carbothermal Production of Aluminium*. Aluminium-Verlag, 1989
- [122] G. Volkert: *Die gestufte Reduktion von Erzen der Stahlveredelungsmetalle im Elektroofen*. Archiv für das Eisenhüttenwesen, Band 19 (1948), Seiten 1–6
- [123] H. Ginsberg, F. W. Wrigge: *Die Tonerde*. In: W. Fulda (Hrsg.), H. Ginsberg (Hrsg.): *Tonerde und Aluminium*. Walter de Gruyter & Co., 1964
- [124] D. V. Bavbande, J. M. Juneja: *Investigations on the preparation of aluminium-titanium (Al-Ti) alloys*. In: S. Subramanian (Hrsg.), D. H. Sastry (Hrsg.): *INCAL '03, Proceedings of the International Conference on Aluminium*. Band 1. The Aluminium Association of India, 2003, Seiten 241–247
- [125] S.-W. Cho, H. Suito: *Thermodynamics of Oxygen and Nitrogen in Liquid Nickel Equilibrated with CaO-TiO_x and CaO-TiO_x-Al₂O₃ Melts*. Metallurgical and Materials Transactions B, Band 25B (1994), Heft 1, Seiten 5–13
- [126] M. Kishi, H. Suito: *Thermodynamics of oxygen, nitrogen and sulfur in liquid iron equilibrated with CaO-TiO_x and CaO-Al₂O₃-TiO_x melts*. Steel Research, Band 65 (1994), Heft 7, Seiten 261–266
- [127] J. Tanabe, H. Suito: *Thermodynamics of nitrogen in CaO-TiO₂-TiO_{1.5} slags*. Steel Research, Band 63 (1992), Heft 12, Seiten 515–520
- [128] M. Kishi, R. Inoue, H. Suito: *Thermodynamics of Oxygen and Nitrogen in Liquid Fe-20mass%Cr Alloy Equilibrated with Titania-based Slags*. ISIJ International, Band 34 (1994), Heft 11, Seiten 859–867
- [129] K. Tomioka, H. Suito: *Thermodynamics of the Removal of Nitrogen From Steel Using Titania-Based Fluxes*. Iron and Steelmaker, Band 21 (1994), Heft 3, Seiten 83–89
- [130] G. Tranell, O. Ostrovski, S. Jahanshahi: *The Equilibrium Partitioning of Titanium between Ti³⁺ and Ti⁴⁺ Valency States in CaO-SiO₂-TiO_x Slags*. Metallurgical Transactions B, Band 33B (2002), Seiten 61–67
- [131] C. Ariyo, P. Gonzales, L. Holappa: *Oxidation State of Titanium in CaO-SiO₂-TiO_x Slags at 1873 K*. Steel Research International, Band 76 (2005), Heft 4, Seiten 284–287

- [132] H. Amitani, K. Morita, N. Sano: *Phase Equilibria for the MnO-SiO₂-Ti₂O₃ System*. ISIJ International, Band 36 (1996), Seiten S26–S29 (Supplement)
- [133] H. Sakai, H. Suito: *Nitride capacities in the CaO-base ternary slags at 1873 K*. ISIJ International, Band 36 (1996), Heft 2, Seiten 143–149
- [134] A.-M. Mirzayousef-Jadid: *Redoxgleichgewichte von Titan, Chrom und Niob in Silikatschlacken*. Dissertation, TU Clausthal, 2001
- [135] S. Sun, S. Jahanshahi: *Redox Equilibria and Kinetics of Gas-Slag Reactions*. Metallurgical and Materials Transactions B, Band 31B (2000), Seiten 937–943
- [136] S. M. Jung, R. J. Fruehan: *Thermodynamics of Titanium Oxide in Ladle Slags*. ISIJ International, Band 41 (2001), Heft 12, Seiten 1447–1453
- [137] M. Ohta, K. Morita: *Thermodynamics of the Al₂O₃-SiO₂-TiO_x Oxide System at 1873 K*. ISIJ International, Band 42 (2002), Heft 5, Seiten 474–481
- [138] K. Ito, N. Sano: *The Thermodynamics of Titanium in Molten Slags Equilibrated with Graphite*. Tetsu-to-Hagané, Band 67 (1981), Heft 14, Seiten 2131–2137
- [139] W. Dautzenberg: *Aluminothermie*. In: E. Bartholomé (Hrsg.): *Ullmann's Encyclopädie der technischen Chemie*. Band 7. Verlag Chemie, 1974, Seiten 351–361
- [140] J. Hammerschmidt: *Entwicklung einer Prozessroute zur Herstellung von γ -TiAl-Legierungen durch Aluminothermie und Schutzgas-Elektroschlackeumschmelzen*. Dissertation, RWTH Aachen, 2003
- [141] B.-J. Lee, N. Saunders: *Thermodynamic Evaluation of the Ti-Al-O Ternary System*. Zeitschrift für Metallkunde, Band 88 (1997), Heft 2, Seiten 152–161
- [142] K. Das, P. Choudhury, S. Das: *The Al-O-Ti (Aluminium-Oxygen-Titanium) System*. Journal of Phase Equilibria, Band 23 (2002), Heft 6, Seiten 525–536
- [143] J. C. Schuster, M. Palm: *Reassessment of the Binary Aluminum-Titanium Phase Diagram*. Journal of Phase Equilibria and Diffusion, Band 27 (2006), Heft 3, Seiten 255–277
- [144] S. Ban-ya, M. Hino: *Chemical Properties of Molten Slags*. The Iron and Steel Institute of Japan, 1991
- [145] H. H. Mao, M. Selleby, B. Sundman: *A re-evaluation of the liquid phases in the CaO-Al₂O₃ and MgO-Al₂O₃ systems*. Calphad, Band 28 (2004), Seiten 307–312
- [146] W. Pluschkell: *Metallurgische Reaktionstechnik zur Einstellung niedrigster Gehalte an C, P, S und N im Stahl*. Stahl und Eisen, Band 110 (1990), Heft 5, Seiten 61–70
- [147] S. I. Shornikov, I. Y. Archakov, M. M. Shultz: *Thermodynamic properties of the melts, containing titanium dioxide*. In: I. V. Gorynin (Hrsg.), S. S. Ushkov (Hrsg.): *Titanium '99: Science and Technology. Proceedings of the Ninth World Titanium Conference*. Band 3. Central Research Institute of Structural Materials (CRISM) "Prometey", 1999, Seiten 1469–1473
- [148] S. Banon, C. Chatillon, M. Allibert: *Free energy of mixing in CaTiO₃-Ti₂O₃-TiO₂ melts by mass spectrometry*. Canadian Metallurgical Quarterly, Band 20 (1981), Heft 1, Seiten 79–84

- [149] N. F. Yakushevich, A. A. Kaveshnikov: *Thermodynamic analysis of the CaO-SiO₂-TiO₂ system in invariant equilibrium*. Steel in Translation, Band 34 (2004), Heft 6, Seiten 7–11
- [150] B. P. Burylev, V. V. Vasil'ev, G. R. Borovik: *Thermodynamic Activities and Gibbs Free Energies of Formation of Binary Solutions of Titanium Dioxide with Oxides*. Russian Journal of Physical Chemistry, Band 43 (1969), Heft 12, Seiten 1718–1720
- [151] J. D. Gilchrist: *Extraction Metallurgy*. Pergamon Press, 1980
- [152] S. D. Brown, R. J. Roxburgh, I. Ghita, H. B. Bell: *Sulphide capacity of titania-containing slags*. Ironmaking and Steelmaking, Band 9 (1982), Heft 4, Seiten 163–167
- [153] N. S. Jacobson, M. P. Brady, G. M. Mehrotra: *Thermodynamics of Selected Ti-Al and Ti-Al-Cr Alloys*. Oxidation of Metals, Band 52 (1999), Heft 5/6, Seiten 537–556
- [154] M. Eckert, L. Bencze, D. Kath, K. Nickel, H. an Hilpert: *Thermodynamic Activities in the Alloys of the Ti-Al System*. Berichte der Bunsen-Gesellschaft für Physikalische Chemie, Band 100 (1996), Heft 4, Seiten 418–424
- [155] M. Hoch, R. J. Usell Jr.: *Thermodynamics of Titanium Alloys: II. Titanium and Aluminium Activities in the Bcc β Phase of the Ti-Al System*. Metallurgical Transactions, Band 2 (1971), Seiten 2627–2632
- [156] M. Maeda, T. Kiwake, K. Shibuya, T. Ikeda: *Activity of aluminium in molten Ti-Al alloys*. Materials Science and Engineering A, Band 239-240 (1997), Seiten 276–280
- [157] G. W. Fletcher: *Aluminothermic Process*. Patent US 4169722, 1979
- [158] H. Nowotny, H. Balduin, L. Piffel: *Ein Beitrag zur Metallurgie des Titans*. Metall, Band 14 (1960), Heft 1, Seiten 6–11
- [159] T. Yahata, T. Ikeda, M. Maeda: *Deoxidation of Molten Titanium by Electron-Beam Remelting Technique*. Metallurgical Transactions B, Band 24B (1993), Seiten 599–604
- [160] G. P. Kelkar, A. H. Carim: *Phase Equilibria in the Ti-Al-O System at 945 °C and Analysis of Ti/Al₂O₃ Reactions*. Journal of the American Ceramic Society, Band 78 (1995), Heft 3, Seiten 572–576
- [161] X. L. Li, R. Hillel, F. Teyssandier, S. K. Choi, F. J. J. van Loo: *Reactions and phase relations in the Ti-Al-O system*. Acta metallurgica et materialia, Band 40 (1992), Heft 11, Seiten 3149–3157
- [162] M.-X. Zhang, K.-C. Hsieh, J. DeKock, Y. A. Chang: *Phase diagram of Ti-Al-O at 1100 °C*. Scripta metallurgica et materialia, Band 27 (1992), Seiten 1361–1366
- [163] A. K. Misra: *Reaction of Ti and Ti-Al Alloys with Alumina*. Metallurgical Transactions A, Band 22A (1991), Seiten 715–721
- [164] J. P. Kuang, R. A. Harding, J. Campbell: *Investigation into refractories as crucible and mould materials for melting and casting γ -TiAl alloys*. Materials Science and Technology, Band 16 (2000), Seiten 1007–1016
- [165] Y. Kobayashi, F. Tsukihashi: *Thermodynamics of Oxygen in Molten Ti-Al and Zr-Al Alloys*. High Temperature Materials and Processes, Band 19 (2000), Heft 3/4, Seiten 211–218

- [166] W. Szkliniarz, T. Mikuszeowski, J. Chrapoński, B. Juszczak, A. Kościelna: *The Chemical Composition, Structure and Properties of Gamma-TiAl Intermetallic Phase Based Alloys Melted in Vacuum Induction Furnaces in Ceramic Crucibles*. In: G. Lütjering (Hrsg.), J. Albrecht (Hrsg.): *Ti-2003: Science and Technology; Proceedings of the Tenth World Conference on Titanium*. Band 4. Wiley-VCH, 2004, Seiten 2225–2232
- [167] B. Friedrich, J. Morscheiser, C. Lochbichler: *Potential of ceramic crucibles for melting of titanium-alloys and gamma-titaniumaluminide*. In: *51st International Colloquium on Refractories*. Forschungsgemeinschaft Feuerfest e. V., 2008
- [168] V. Babyuk, B. Friedrich, V. Sokolov: *Investigations of Liquid Phase Aluminothermic Reduction of Ilmenite*. World of Metallurgy – Erzmetall, Band 60 (2007), Heft 5, Seiten 288–294
- [169] V. M. Sokolov, V. D. Babyuk, Y. A. Zhydkov, Y. Y. Skok: *Aluminothermic studies of a liquid partial reduced ilmenite*. Minerals Engineering, Band 21 (2008), Heft 2, Seiten 143–149
- [170] N. A. Barcza, G. W. Dreibrodt, J. A. Theron: *The aluminothermic reduction of the oxide of reactive metals*. Mintek Review (1985), Heft 2, Seiten 26–31
- [171] Y. I. Utochkin, A. V. Pavlov, M. G. Hocking: *Refining of steel to remove nitrogen using fluxes with high nitride capacities*. Ironmaking and Steelmaking, Band 23 (1996), Heft 1, Seiten 40–45
- [172] L. Coudurier, D. W. Hopkins, I. Wilkomirsky: *Fundamentals of Metallurgical Processes*. Pergamon Press, 1985
- [173] H. Nowotny, H. Balduin: *Verfahren zur Gewinnung von Titan*. Patent AT 194615, 1958
- [174] H. G. Brandstatter: *Direct Reduction Process for Making Titanium*. Patent US 3746535, 1973
- [175] T. A. Utigard, K. Friesen, R. R. Roy, J. Lim, A. Silny, C. Dupuis: *The properties and uses of fluxes in molten aluminum processing*. JOM, Band 50 (1988), Heft 11, Seiten 38–43
- [176] R. Boy, H. Wittner: *Aluminium*. In: E. Bartholomé (Hrsg.): *Ullmann's Encyklopädie der technischen Chemie*. Band 7. Verlag Chemie, 1974, Seiten 250–280
- [177] P. Weiß: *Die thermische Gewinnung von Aluminium*. Erzmetall, Band 7 (1954), Heft 5, Seiten 189–195
- [178] E. Hermann: *Eine Übersicht über Versuche zur elektrothermischen Aluminiumherstellung*. Zeitschrift für Metallkunde, Band 53 (1962), Heft 10, Seiten 617–632
- [179] E. Hermann: *Aluminiumgewinnung nach dem Subchloridverfahren*. Aluminium, Band 46 (1970), Heft 11, Seiten 700–707
- [180] T. Kikuchi, T. Kurosawa, T. Yagihashi: *Extraction of Aluminium from Crude Aluminium Alloy by the Subchloride Process*. Transactions JIM, Band 13 (1972), Seiten 365–369
- [181] A. S. Russell: *Pitfalls and Pleasures in New Aluminium Process Development*. Metallurgical Transactions B, Band 12B (1981), Seiten 203–215

- [182] W. Hirt, S. Wilkening, G. Winkhaus, W. Gruhl: *Aluminium*. In: R. Dittmeyer (Hrsg.), W. Keim (Hrsg.), G. Kreysa (Hrsg.), A. Oberholz (Hrsg.): *Winnacker/Küchler: Chemische Technik*. Band 6a. Wiley-VCH, 2006
- [183] K. Sakamoto, K. Yoshikawa, T. Kusamichi, T. Onoye: *Changes in Oxygen Contents of Titanium Aluminides by Vacuum Induction, Cold Crucible Induction and Electron Beam Melting*. ISIJ International, Band 32 (1992), Heft 5, Seiten 616–624
- [184] T. Shibata, N. Demukai: *Deoxidation of Titanium Aluminides*. Denki Seiko (Electric Furnace Steel), Band 64 (1993), Heft 1, Seiten 32–39
- [185] K. Ono, T. Okabe, M. Ogawa, R. Suzuki: *Production of Titanium Powders by the Calciothermic Reduction of TiO_2* . Tetsu-to-Hagané, Band 76 (1990), Heft 4, Seiten 86–93
- [186] O. Kubaschewski, W. A. Dench: *Reduction of Titania by Magnesium and Calcium*. Transactions of the Institution of Mining and Metallurgy, Band 66 (1956), Seiten 1–6
- [187] V. A. e. a. Garmata: *Metallurgiya Titana*. Metallurgiya, 1968
- [188] R. O. Suzuki: *OS-Process - Thermo-Electro-Chemical Reduction of TiO_2 in the Molten $CaCl_2$* . In: G. Lütjering (Hrsg.), J. Albrecht (Hrsg.): *Ti-2003: Science and Technology; Proceedings of the Tenth World Conference on Titanium*. Band 1. Wiley-VCH, 2004, Seiten 245–252
- [189] Y. Kobayashi, F. Tsukihashi: *Thermodynamics of Calcium and Oxygen in Molten Ti_3Al* . Metallurgical and Materials Transactions B, Band 28B (1997), Seiten 956–959
- [190] N. Sakuma, T. Mitsui, H. Kurabe, T. Tsujimoto: *TiAl Melting in CaO Crucible and Its Mechanical Properties*. Tetsu-to-Hagané, Band 78 (1992), Seiten 680–687
- [191] T. Degawa, K. Kamata, Y. Yoneda: *Melting and Precision Casting of Pure Titanium Using Calcia*. In: P. Lacombe (Hrsg.), R. Tricot (Hrsg.), G. Béranger (Hrsg.): *Titanium '88: Science and Technology; Proceedings of the Sixth World Conference on Titanium*. Band 2. Société Française de Métallurgie, 1988, Seiten 707–713
- [192] R. P. Elliot: *Constitution of Binary Alloys, First Supplement*. McGraw-Hill, 1965
- [193] F. Tsukihashi, E. Tawara, T. Hatta: *Thermodynamics of Calcium and Oxygen in Molten Titanium and Titanium-Aluminium Alloy*. Metallurgical and Materials Transactions B, Band 27B (1996), Seiten 967–972
- [194] T. H. Okabe, T. Oishi, K. Ono: *Deoxidation of Titanium Aluminide by Ca-Al Alloy under Controlled Aluminium Activity*. Metallurgical Transactions B, Band 23B (1992), Seiten 583–590
- [195] J. C. Stoephadius, J. Reitz, B. Friedrich: *ESR Refining Potential for Titanium Alloys using a CaF_2 -based Active Slag*. Advanced Engineering Materials, Band 9 (2007), Heft 4, Seiten 246–252
- [196] B. Neuer: *Einblasen von Calcium zur Stahlraffination*. Stahl und Eisen, Band 100 (1980), Heft 22, Seiten 1349–1350
- [197] E. Schürmann, P. Fünders, H. Litterscheidt: *Dampfdruck des Calciums über Calcium-Silicium- und Calcium-Aluminium-Schmelzen sowie über Calcium-Aluminium-Silicium-Legierungen*. Archiv für das Eisenhüttenwesen, Band 46 (1975), Seiten 473–476

- [198] H. Bode, H.-J. Engell, K. Schwerdtfeger: *Entfernbarkeit von Phosphor, Arsen, Antimon, Zinn und Stickstoff aus Chrom-Nickel-Stahl mit Calcium unter Anwendung von Überdruck*. Stahl und Eisen, Band 103 (1983), Heft 5, Seiten 211–215
- [199] H.-J. Engell, M. Köhler, H.-J. Fleischer, R. Thielmann, E. Schürmann: *Grundlagen der Entfernung von Begleitelementen aus Stahlschmelzen mit metallischem Calcium und Calciumhalogenidschlacken*. Stahl und Eisen, Band 104 (1984), Heft 9, Seiten 443–449
- [200] H. von Jäger: *Steuerung des Reaktionsablaufes beim Elektroschlackeumschmelzen durch Anwendung der Schmelzflußelektrolyse*. Dissertation, Montanistische Hochschule Leoben, 1973
- [201] A. Matsuyama, T. Kawabata, M. Sugawara, T. Takenaka, M. Kawakami: *Extraction of Titanium in a Liquid State from Molten Slag with a DC-ESR Unit*. In: M. Niinomi (Hrsg.), S. Akiyama (Hrsg.), M. Hagiwara (Hrsg.), M. Ikeda (Hrsg.), K. Maruyama (Hrsg.): *Ti-2007: Science and Technology. Proceedings of the 11th World Conference on Titanium*. The Japan Institute of Metals, 2007
- [202] D. S. van Vuuren, A. D. Engelbrecht, T. D. Hadley: *The Analogy and Differences between Aluminium and Titanium Electrowinning*. 2006.
http://researchspace.csir.co.za/dspace/bitstream/10204/928/1/van%20Vuuren_2006_D.pdf, Zugriff am 22.07.2009
- [203] T. H. Okabe, T. Oishi, K. Ono: *Preparation and Characterization of Extra-Low-Oxygen Titanium*. Journal of Alloys and Compounds, Band 184 (1992), Heft 1, Seiten 43–56
- [204] R. O. Suzuki, M. Aizawa, K. Ono: *Calcium-deoxidation of niobium and titanium in Ca-saturated CaCl_2 molten salt*. Journal of Alloys and Compounds, Band 288 (1999), Seiten 173–182
- [205] O. Kubaschewski: *Thermochemical Properties*. In: K. L. Komarek (Hrsg.): *Titanium: physico-chemical properties of its compounds and alloys*. Atomic energy review, 1983
- [206] R. L. Fischer, S. R. Seagle: *DOSS, an industrial process for removing oxygen from titanium turnings scrap*. In: F. H. Froes (Hrsg.), I. Caplan (Hrsg.): *Titanium '92: Science and Technology. Proceedings of the Seventh World Titanium Conference*. Band 3. TMS, 1993, Seiten 2265–2272
- [207] R. L. Fischer: *Deoxidation of a refractory metal*. Patent US 5022935, 1991
- [208] D. Goerrig, V. Lwowski, E. Walaschewski: *Reduktion von Metalloxyden mittels Erdalkalihydriden*. Patent DE 1002529, 1955
- [209] V. S. Moxson, O. N. Senkov, F. H. Froes: *Innovations in Titanium Powder Processing*. JOM, Band 52 (2000), Heft 5, Seiten 24–26
- [210] G. Büttner, H.-G. Domazer, H. Eggert: *Process for the preparation of alloy powders which can be sintered and which are based on titanium*. Patent US 4373947, 1983
- [211] R. O. Suzuki, M. Ikezawa, T. H. Okabe, T. Oishi, K. Ono: *Preparation of TiAl and Ti_3Al Powders by Calciothermic Reduction of Oxides*. Materials Transactions JIM, Band 31 (1990), Heft 1, Seiten 61–68
- [212] R. O. Suzuki, S. Inoue: *Calciothermic Reduction of Titanium Oxide in Molten CaCl_2* . Metallurgical and Materials Transactions B, Band 34B (2003), Seiten 277–285

- [213] S. M. Han, G. S. Choi, D. J. Min: *A Thermodynamic Study on the Deoxidation of Titanium by Calcium Halide Flux*. In: M. Niinomi (Hrsg.), S. Akiyama (Hrsg.), M. Hagiwara (Hrsg.), M. Ikeda (Hrsg.), K. Maruyama (Hrsg.): *Ti-2007: Science and Technology. Proceedings of the 11th World Conference on Titanium*. Band 1. The Japan Institute of Metals, 2007, Seiten 123–126
- [214] A. I. Zaitsev, B. M. Mogutnov: *Thermodynamics of the Ca-CaO-CaF₂-System*. Metallurgical and Materials Transactions B, Band 32B (2001), Seiten 305–311
- [215] T. B. Massalski: *Binary alloy phase diagrams*. American Society for Metals, 1986
- [216] D. W. Rostron: *Improvements in the Purification or Production of Titanium*. Patent GB 798750, 1958
- [217] O. Knacke, O. Kubaschewski, K. Hesselmann: *Thermochemical Properties of Inorganic Substances*. Springer/Stahleisen, 1991
- [218] G. A. Meerson, O. P. Kolchin: *Mechanism of the reduction of zirconium and titanium oxides by calcium hydride*. Atomic Energy, Band 2 (1957), Heft 2, Seiten 305–312
- [219] H. Nakajima, M. Koiwa: *Diffusion in Titanium*. ISIJ International, Band 31 (1991), Heft 8, Seiten 757–766
- [220] P. P. Alexander: *Reduction of ores by metallic calcium*. Patent US 2043363, 1936
- [221] R. O. Suzuki, A. Saguchi, W. Takahashi, T. Yagura, K. Ono: *Recycling of Rare Earth Magnet Scraps: Part II Oxygen Removal by Calcium*. Materials Transactions JIM, Band 42 (2001), Heft 12, Seiten 2492–2498
- [222] T. H. Okabe, T. Oda, Y. Mitsuda: *Titanium powder production by preform reduction process (PRP)*. Journal of Alloys and Compounds, Band 364 (2004), Seiten 156–163
- [223] H. Zheng, H. Ito, T. H. Okabe: *Production of Titanium Powder by the Calciothermic Reduction of Titanium Concentrates or Ore Using the Preform Reduction Process*. Materials Transactions, Band 48 (2007), Heft 8, Seiten 2244–2251
- [224] D. Goerrig, E. Walaschewski, V. Lwowski: *Verfahren zur Herstellung von Titan*. Patent DE 974210, 1960
- [225] V. K. Gavrilova, E. M. Rabinovich, A. L. Sozina, L. N. Kazanskaya: *Hydrogenation as a means of utilization of industrial titanium scrap*. Researches in Powder Metallurgy, Band 2 (1972), Seiten 104–107
- [226] H. Röck: *Verfahren zum Abtrennen der Erdalkalimetalle und Erdalkalioxyde aus dem Reaktionsprodukt der metallothermischen Herstellung von Titan oder Zirkonium*. Patent DE 1111403, 1962
- [227] Anonymus: *Verfahren zum Reinigen von Titan*. Patent CH 307386, 1955
- [228] Anonymus: *Reduction of Titanium Oxides*. Patent GB 807889, 1959
- [229] O. Ruff, H. Brintzinger: *Reduktion von Thor-, Zirkon- und Titandioxyd*. Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie, Band 129 (1923), Heft 1, Seiten 267–275
- [230] Anonymus: *Titanium - Three German Methods of Production*. Metal Industry, Band 70 (1947), Heft 20, Seiten 363–364
- [231] P. P. Alexander: *Production of titanium hydride*. Patent US 2427338, 1947

- [232] W. Freundlich, M. Bichara: *Sur la réduction du bioxyle de titane par l'hydrure de calcium*. Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'Académie des sciences, Band 238 (1954), Heft 12, Seiten 1324–1325
- [233] R. A. Sharma: *Molten salt process for producing titanium or zirconium powder*. Patent US 6117208, 2000
- [234] W. C. Lilliendahl, E. Gregory: *Methods of producing zirconium and titanium*. Patent US 2707679, 1955
- [235] Anonymus: *Verfahren zur stufenweisen Reduktion von Titandioxyd oder Zirkoniumdioxyd*. Patent DE 976920, 1964
- [236] V. S. Moxson, O. N. Senkov, F. H. S. Froes: *Production and applications of low cost titanium powder products*. The International Journal of Powder Metallurgy, Band 34 (1998), Heft 5, Seiten 45–53
- [237] Internetpräsenz des Unternehmens JSC Polema
<http://www.polema.metholding.ru/polema/en/about.htm>,
Zugriff am 12.02.2009
- [238] SKW Stahl-Metallurgie GmbH, persönliche Mitteilung
- [239] IVB Industrievertretungen GmbH, persönliche Mitteilung
- [240] U. Wietelmann, A. Steinmetz: *Alkali- und Erdalkalimetalle*. In: R. Dittmeyer (Hrsg.), W. Keim (Hrsg.), G. Kreysa (Hrsg.), A. Oberholz (Hrsg.): *Winnacker/Küchler: Chemische Technik*. Band 6b. Verlag Wiley-VCH, 2006
- [241] S. E. Hluchan, K. Pomerantz: *Calcium and Calcium Alloys*. In: M. Bohnet (Hrsg.): *Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry*. Wiley-VCH, 2003
- [242] C. L. Mantell, C. Hardy: *Calcium – Metallurgy and Technology*. Reinhold Publishing, 1945
- [243] P. Rittmeyer, U. Wietelmann: *Hydrides*. In: M. Bohnet (Hrsg.): *Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry*. Wiley-VCH, 2003
- [244] R. O. Suzuki: *Calciothermic reduction and simultaneous electrolysis of CaO in the molten CaCl₂ - some modification of OS process*. In: *First International Round Table on Titanium Production in Molten Salts*. Unveröffentlichter Tagungsband, 2008
- [245] V. I. Kotenev, A. V. Kasimov, W. Zhigunov, V. Y. Koteneva: *Reduction-carbidization of titanium oxide with calcium hydride and calcium carbide*. Soviet Powder Metallurgy and Metal Ceramics, Band 27 (1988), Heft 3, Seiten 190–193
- [246] T. Ploetz, H. Caspar, W. Hinrichs: *Verfahren zur Herstellung von Carbiden der Metalle der IV. Nebengruppe des Periodischen Systems, insbesondere von Titancarbid, durch Umsetzung entsprechender Metalloxyde mit Calciumcarbid bei höheren Temperaturen*. Patent DE 1013634, 1957
- [247] J. Sticher: *Über die Reindarstellung und die Dissoziationsdrucke von Calciumhydrid*. Dissertation, ETH Zürich, 1954
- [248] P. P. Alexander: *Production of Calcium Hydride*. Patent US 2082134, 1937
- [249] Dangschat T. O. H. GmbH & Co. KG, persönliche Mitteilung

- [250] Almamet GmbH, persönliche Mitteilung
- [251] CCAON Calcium Carbide Weekly Report
[http://www.ccaon.com/baogao/upload/CALCIUM%20CARBIDE %20WEEKLY %20REPORT-001.pdf](http://www.ccaon.com/baogao/upload/CALCIUM%20CARBIDE%20WEEKLY%20REPORT-001.pdf), Zugriff am 20.09.2008
- [252] H.-M. Delhey, E. Schürmann: *Die Zusammensetzung von Calciumcarbidblöcken und ihr Einfluß auf die Roheisenentschwefelung*. Stahl und Eisen, Band 110 (1990), Heft 2, Seiten 67–74
- [253] I. Obinata, K. Kurihara, Y. Takeuchi, M. Watanabe: *Über das System Mangan-Kalzium*. Metall, Band 17 (1963), Seiten 1205–1208
- [254] C. R. N. Gentaz: *Procédé de fabrication du calcium métal, à partir du carbure de calcium technique*. Patent CH 670101, 1989
- [255] W. Toshihiko, I. Shiyuuichi, I. Atsushi, T. Katsunori: *Preparation of calcium hydride*. Patent JP 59054604, 1984
- [256] M. M. Wong, E. K. Kleespies: *Method for reduction of refractory metal oxide to metal by calcium carbide*. Patent US 3016296, 1962
- [257] W. A. Barber, C. L. Sloan: *Solubility of calcium carbide in fused salt systems*. Journal of Physical Chemistry, Band 65 (1961), Heft 11, Seiten 2026–2028
- [258] W. T. Lankford, N. L. Samways: *The making, shaping and treating of steel*. Association of Iron & Steel Engineers, 1985
- [259] B. Langhammer: *Calcium Carbide*. In: M. Bohnet (Hrsg.): *Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry*. Wiley-VCH, 2003
- [260] I. Barin, D. Neuschütz: *Berechnung der Gleichgewichtszusammensetzungen und Rußgrenzen im System C-CH₄-H₂-CO-H₂O-CO₂*. Archiv für das Eisenhüttenwesen, Band 46 (1975), Heft 3, Seiten 159–164
- [261] E. T. Turkdogan: *Physical Chemistry of High Temperature Technology*. Academic Press, 1980
- [262] M. Schulz: *Gleichgewichte und Kinetik der Reduktionsvorgänge im System Fe-C-O-H bei niedrigen Temperaturen*. Dissertation, TU Clausthal, 1996
- [263] W. Pluschkell: *Angewandte Thermodynamik, Strömungsmechanik und Reaktionskinetik (Grundlagen der Prozesstechnik)*. In: R. Dittmeyer (Hrsg.), W. Keim (Hrsg.), G. Kreysa (Hrsg.), A. Oberholz (Hrsg.): *Winnacker/Küchler: Chemische Technik*. Band 6a. Wiley-VCH, 2006
- [264] A. D. Bulanov, O. Y. Troshin, V. V. Balabanov: *Synthesis of High-Purity Calcium Hydride*. Russian Journal of Applied Chemistry, Band 77 (2004), Heft 6, Seiten 875–877
- [265] F. W. Dorn, H. Höger, S. Jacobi, W. Leonhardt, W. Zeiss, K. Zimmermann: *Carbide und Kalkstickstoff*. In: R. Dittmeyer (Hrsg.), W. Keim (Hrsg.), G. Kreysa (Hrsg.), A. Oberholz (Hrsg.): *Winnacker/Küchler: Chemische Technik*. Wiley-VCH, 2006
- [266] K. H. Büchel, H.-H. Moretto, P. Woditsch: *Industrielle Anorganische Chemie*. Wiley-VCH, 1999
- [267] R. Scholz, R. Jeschar, R. Jennes: *Umweltgesichtspunkte bei der Herstellung von Kalkprodukten, Teil 1*. ZKG International, Band 47 (1994), Heft 10, Seiten 571–581

- [268] D. Goerrig: *Verfahren zur Herstellung von Kalziumhydrid*. Patent DE 944487, 1956
- [269] F. Schubert, K. Lang: *Neue Wege zur Herstellung von Natriumboranat und dessen Verwendung*. Angewandte Chemie, Band 72 (1960), Heft 24, Seiten 994–1000
- [270] F. Schubert, G. Broja, W. Schabacher: *Verfahren zur Herstellung eines Gemisches von im wesentlichen Calciumhydrid und Calciumfluorid*. Patent DE 1042555, 1959
- [271] M. Fujishige, K. Tabei, H. Ino, T. Takenaka, M. Kawakami: *Synthesis of Calcium Hydride from Calcium Carbide in H_2 Gas Stream*. Journal of the Japanese Institute of Metals, Band 58 (1994), Heft 3, Seiten 283–290
- [272] M. Fujishige, H. Yokogawa, S. Ujiie, M. Tokiya: *Production of Calcium Hydride*. Patent JP 61178401, 1986
- [273] M. Dokiya, M. Fujishige, H. Yokokawa, S. Ujiie, A. Motoe, T. Hirose, K. Amano: *Blast Furnace Process for Aluminium, Calcium Carbide, Calcium Hydride, and Titanium*. In: W. S. Peterson (Hrsg.), R. E. Miller (Hrsg.): *Light Metals 1986*. The Metallurgical Society AIME, 1986, Seiten 241–246
- [274] M. Felderhoff, A. Pommerin, M. Mamatha, B. Bogdanovic, F. Schüth: *Tribochemische Synthese von Hydriden durch Hochenergie-Kugelvermahlung*. Chemie Ingenieur Technik, Band 79 (2007), Heft 6, Seiten 907–911
- [275] H. Höger: *Calciumcyanamid*. In: E. Bartholomé (Hrsg.): *Ullmann's Encyklopädie der technischen Chemie*. Verlag Chemie, 1983
- [276] H. Pichler: *Herstellung flüssiger Kraftstoffe aus Kohle*. Studie für das Bundesministerium für Bildung und Wissenschaft, 1970. [http://www.fischer-tropsch.org/DOE/DOE_reports/pichler/ Report %20-%201970/pichler_rpt.htm](http://www.fischer-tropsch.org/DOE/DOE_reports/pichler/Report%20-%201970/pichler_rpt.htm), Zugriff am 10.04.2009
- [277] G. Collin, J. Schmalfeld, M. Kaiser, J. Talbiersky, R. Aust: *Chemierohstoffe aus Kohle*. In: R. Dittmeyer (Hrsg.), W. Keim (Hrsg.), G. Kreysa (Hrsg.), A. Oberholz (Hrsg.): *Winnacker/Küchler: Chemische Technik*. Band 4. Wiley-VCH, 2006, Seiten 661–782
- [278] D. Goerrig, E. Walaschewski: *Verfahren zur Herstellung stickstoffarmer Hydride von Titan und Titanhomologen*. Patent DE 973534, 1960
- [279] E. Walaschewski, D. Goerrig, V. Lwowski, F. Schubert: *Verfahren zur Herstellung von Metallen*. Patent DE 1026533, 1958
- [280] D. Goerrig, E. Walaschewski, V. Lwowski: *Verfahren zur Reinigung von Erdalkalihydriden*. Patent DE 1039499, 1959
- [281] S. Wilkening: *Neues elektrothermisches Aluminium - Gewinnungsverfahren*. Chemie Ingenieur Technik, Band 34 (1962), Heft 4, Seiten 323–324
- [282] A. I. Beljajew, M. B. Rapoport, L. A. Firsanowa: *Metallurgie des Aluminiums*. VEB Verlag Technik, 1957
- [283] H. Yokokawa, M. Fujishige, S. Ujiie, M. Dokiya: *Phase Relations Associated with the Aluminium Blast Furnace: Aluminium Oxycarbide Melts and Al-C-X (X=Fe, Si) Liquid Alloys*. Metallurgical Transactions B, Band 18B (1987), Seiten 433–444
- [284] H. Martin: *Ein verbessertes Thermoreduktionsverfahren zur Herstellung von Aluminium-Silizium-Legierungen*. Aluminium, Band 48 (1972), Heft 4, Seiten 305–311

- [285] J. Glasser, W. E. Few: *Electric Furnace Type Operations for the Production of Aluminium Alloys from Bauxite*. In: G. Gerard (Hrsg.): *Extractive Metallurgy of Aluminium*. Band 2. John Wiley & Sons, 1963
- [286] U. Braun: *Untersuchung und thermodynamische Auswertung der Calcium-Aluminium-Gleichgewichte zwischen Al-Ca-haltigen Eisenschmelzen und CaO-Al₂O₃-Schlacken*. Fortschritt-Berichte VDI, Reihe 5, Nr. 401. VDI-Verlag, 1995
- [287] K. Koch, G. Trömel, G. Heinz: *Das Hochofenschlackensystem Al₂O₃-CaO-MgO-SiO₂ bei 1600, 1500 und 1400 °C*. Archiv für das Eisenhüttenwesen, Band 46 (1975), Heft 3, Seiten 165–171
- [288] H. Mao, M. Hillert, M. Selleby, B. Sundman: *Thermodynamic Assessment of the CaO-Al₂O₃-SiO₂ System*. Journal of the American Ceramic Society, Band 89 (2006), Heft 1, Seiten 298–308
- [289] C. A. Hampel: *Rare metals handbook*. Reinhold Publishing, 1961
- [290] K. Andreassen, T. K. Aune, T. Haugerød, N. O. Høy-Petersen, D. Øymo, O. Skane, T. Vrålstad: *Magnesium*. In: F. Habashi (Hrsg.): *Handbook of extractive metallurgy*. Band 2. Wiley-VCH, 1997
- [291] U. Kammer: *Primäre Gewinnung von Magnesiumwerkstoffen*. In: Aluminium-Zentrale (Hrsg.): *Magnesium-Taschenbuch*. Aluminium-Verlag, 2000
- [292] N. Jarrett: *Advances in the Smelting of Magnesium*. In: J. K. Tien (Hrsg.), J. F. Elliott (Hrsg.): *Metallurgical Treatises*. The Metallurgical Society of AIME, 1981
- [293] A. F. S. Schoukens: *A plasma-arc process for the production of magnesium*. 1989. <http://www.mintek.co.za/Pyromet/Files/1989SchoukensMg.pdf>, Zugriff am 02.03.2009
- [294] W. Wulandari: *Production of High Purity Magnesium from Silicothermic Processes*. 2008. <http://www.swinburne.edu.au/feis/http/presentations/magnesium.pdf>, Zugriff am 02.03.2009
- [295] N. Barcza, M. Freeman, A. Schoukens: *Thermal magnesium: is it economically viable?* <http://www.mintek.co.za/Pyromet/MgThermal/MgThermal.htm>, Zugriff am 02.03.2009
- [296] M. Abdellatif: *Mintek Thermal Magnesium Process (MTMP): Theoretical and Operational Aspects*. In: R. T. Jones (Hrsg.): *Southern African Pyrometallurgy 2006*. South African Institute of Mining and Metallurgy, 2006, Seiten 329–342
- [297] E. J. Chapin, H. W. Friske: *A Metallurgical Evaluation of Refractory Compounds for Containing Molten Titanium. Part III - Borides and Sulfides*. Naval Research Laboratory, 1955. <http://handle.dtic.mil/100.2/AD054128>, Zugriff am 02.03.2009
- [298] B. C. Weber, W. M. Thompson, H. O. Bielstein, M. A. Schwartz: *Ceramic Crucible for Melting Titanium*. Journal of the American Ceramic Society, Band 40 (1957), Heft 11, Seiten 363–373
- [299] S. R. Lyon, S. Inouye, C. A. Alexander, D. E. Niesz: *The Interaction of Titanium with Refractory Oxides*. In: R. I. Jaffee (Hrsg.), H. M. Burte (Hrsg.): *Titanium '73: Science and Technology. Proceedings of the Second World Conference on Titanium*. Band 1. Plenum Press, 1973, Seiten 271–284

- [300] J. J. Barbosa, C. Silva Ribeiro: *Influence of crucible material on the level of contamination in TiAl using induction melting*. International Journal of Cast Metals Research, Band 12 (2000), Seiten 293–301
- [301] S. Uchida, K. Kamata, N. Tanaka, O. Yanagisawa: *Melting of Ti-6Al-4V alloy using CaO crucible and internal defects of its castings*. Journal of Japan Foundry Engineering Society, Band 75 (2003), Heft 11, Seiten 769–776
- [302] T. Degawa: *Method for melting Ti or a high-Ti alloy in CaO refractories*. Patent US 4710481, 1987
- [303] S.-C. Huang: *Method for Melting Titanium Aluminide Alloys in Ceramic Crucible*. Patent US 5102450, 1992
- [304] S. K. Kim, T. K. Kim, T. W. Kim, M. G. Hong, Y. Kim: *Investment casting of titanium alloys with CaO crucible and CaZrO₃ mold*. In: K. Jata (Hrsg.), E. Whee Lee (Hrsg.), W. Frazier (Hrsg.), N. J. Kim (Hrsg.): *Lightweight alloys for aerospace application*. The Minerals, Metals & Materials Society, 2001, Seiten 251–260
- [305] M.-G. Kim, S.-Y. Sung, Y.-J. Kim: *Induction Melting and Casting Process of Ti and TiAl Alloys*. In: C. P. Hong (Hrsg.), D. H. Kim (Hrsg.), K. Y. Kim (Hrsg.): *Proceedings of the 65th World Foundry Congress*. The Korean Foundrymen's Society, 2002, Seiten 587–593
- [306] W. Kroll: *Einige Eigenschaften des reinen Titans*. Metallwirtschaft, -wissenschaft und -technik, Band 18 (1939), Seiten 77–80
- [307] T. Sato, Y. Yoneda, N. Matsumoto: *A New Process of Producing Titanium Alloy Castings*. Transactions of the Japan Foundrymen's Society, Band 11 (1992), Seiten 27–33
- [308] O. Etterich: *Kristallkalk, die höchstbasische Betriebszustellung für Induktionsöfen und ihre neuen metallurgischen Möglichkeiten*. Dissertation, RWTH Aachen, 1963
- [309] E. Schlegel: *Der feuerfeste Baustoff CaO*. VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, 1971
- [310] P. H. Brace: *Reactions of molten titanium with certain refractory oxides*. Journal of the Electrochemical Society, Band 94 (1948), Seiten 170–176
- [311] S. I. Peyzulayev, V. V. Sumin, V. N. Bykov, P. L. K.: *Activities of Titanium and Iron in Binary Alloys with Zirconium*. Russian Metallurgy, Band 4 (1971), Seiten 98–102
- [312] K.-F. Lin, C.-C. Lin: *Interfacial reactions between zirconia and titanium*. Scripta Materialia, Band 39 (1998), Heft 10, Seiten 1333–1338
- [313] P. Wu, G. Eriksson, A. D. Pelton: *Critical Evaluation and Optimization of the Thermodynamic Properties and Phase Diagrams of the CaO-FeO, CaO-MgO, CaO-MnO, FeO-MgO, FeO-MnO, and MgO-MnO Systems*. Journal of the American Ceramic Society, Band 76 (1993), Heft 8, Seiten 2065–2075
- [314] Z. Jin, Y. Du: *A Reassessment of the CaO-MgO System*. Calphad, Band 16 (1992), Heft 1, Seiten 33–36
- [315] K. Fujii, T. Nagasaka, M. Hino: *Activities of the Constituents in Spinel Solid Solution and Free Energies of Formation of MgO, MgO · Al₂O₃*. ISIJ International, Band 40 (2000), Heft 11, Seiten 1059–1066

- [316] G. Róg, M. Potoczek-Dudek: *Determination of the standard molar Gibbs energy of formation of calcium zirconate by a galvanic cell involving calcium-ion conducting solid electrolyte*. Journal of Chemical Thermodynamics, Band 33 (2001), Heft 1, Seiten 77–82
- [317] J. Chrapoński, W. Szkliniarz, T. Mikuszewski: *Comparison of Microstructure and Phase Composition of Vacuum Induction Ti-48Al-2Cr-2Nb Alloy Melted in Crucibles with Plasma Spraying Coatings*. In: G. Lütjering (Hrsg.), J. Albrecht (Hrsg.): *Ti-2003: Science and Technology; Proceedings of the Tenth World Conference on Titanium*. Band 4. Wiley-VCH, 2004, Seiten 2217–2224
- [318] H. M. Ondik (Hrsg.), H. F. McMurdie (Hrsg.): *Phase diagrams for Zirconium and Zirconia systems*. American Ceramic Society, 1998

Erklärung

Hiermit versichere ich, die vorliegende Arbeit selbstständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Hilfsmittel und Quellen benutzt zu haben.

Clausthal-Zellerfeld, den 28. Juli 2009

GEREON HILS

A Thermodynamische Datenbank für das System Al-O-Ti

Quelltext der tdb-Datei, basierend auf dem Datensatz gemäß [141] unter Korrektur von Druckfehlern

```
ELEMENT AL    FCC_A1          2.6982E+01 4.540E+03 2.83E+01 !
ELEMENT O     1/2_MOLE_O2(G)  1.5999E+01 4.3410E+03 1.0252E+02 !
ELEMENT TI    HCP_A3          4.788E+01 4.824E+03 3.072E+01 !
ELEMENT VA    VACUUM          0         0         0 !
ELEMENT /-    ELECTRON_GAS    0.0000E+00 0.0000E+00 0.0000E+00 !

SPECIES AL3+   AL/+3 !
SPECIES O2-    O/-2 !
SPECIES TI2+   TI/+2 !
SPECIES TI3+   TI/+3 !
SPECIES TI4+   TI/+4 !

$ G^{O2}:
$ Druckfehler in [1997Lee]:
FUNCTION GHSE02 298.15 -6961.74-51.006076*T-22.272*T*LN(T)
-0.010197775*T**2+1.323692E-06*T**3-76730*T**(-1); 1000 Y
-13137.526+25.31976*T-33.6276*T*LN(T)-1.191596E-03*T**2
+1.3562E-08*T**3+525810*T**(-1); 3300 Y -27973.456+62.51925*T
-37.9072*T*LN(T)-8.50486E-04*T**2+2.1442E-08*T**3+8766400*T**(-1);
6000 N 1997Lee !

$ Hilfsfunktion:
FUNCTION GTI101 298.15 -555240.766+255.476888*T-41.994808*T*LN(T)
-0.00889792452*T**2+1.0970448E-8*T**3+327015.164*T**(-1);
2500 N 1997Lee !

$ Hilfsfunktion:
FUNCTION GTI203 298.15 -1538355.77+186.171924*T-30.3934128*T*LN(T)
-0.099958898*T**2-5.93279345E-06*T**3-117799.056*T**(-1); 470 Y
-1581243.06+940.164783*T-147.673862*T*LN(T)
-0.00173711312*T**2-1.53383348E-10*T**3+2395423.68*T**(-1); 2115 Y
-1590717.77+1012.14816*T-156.9*T*LN(T); 3500 N 1997Lee !

$ Hilfsfunktion:
FUNCTION GTI305 298.15 -2482224.87-74.9477211*T+23.9073342*T*LN(T)
-0.420155188*T**2+1.34740141E-04*T**3; 450.00 Y -2514504
+1056.23353*T-174.75271*T*LN(T)-0.0168253912*T**2; 900.00 Y
-1772107.53-6305.14417*T+882.355392*T*LN(T)-0.680755628*T**2
+7.76668947E-05*T**3-96994952.4*T**(-1); 1200.00 Y -2514675.38
+1056.65977*T-174.7912*T*LN(T)-0.016809032*T**2; 2047.00 Y
-2566064.72+1501.08973*T-234.304*T*LN(T); 3000.00 N 1997Lee !

$ Hilfsfunktion:
FUNCTION GTI02 298.15 -966880.637+348.553335*T-57.0208072*T*LN(T)
```

```

-0.0201717125*T**2+3.85969119E-06*T**3+528342.968*T**(-1); 700 Y
-974253.518+461.205243*T-74.5187136*T*LN(T)-0.00135696952*T**2
+2.10166504E-08*T**3+1126926.93*T**(-1); 2130 Y -1022606.35
+679.833124*T-100.416*T*LN(T); 6000 N 1997Lee !

$ G^(FCC)_(AL:VA):
FUNCTION FUN1 298.15 -7976.15+137.071542*T-24.3671976*T*LN(T)
-0.001884662*T**2-8.77664E-07*T**3+74092*T**(-1); 700 Y -11276.24
+223.02695*T-38.5844296*T*LN(T)+0.018531982*T**2-5.764227E-06*T**3
+74092*T**(-1); 933.60 Y -11277.683+188.661987*T-31.748192*T*LN(T)
-1.234264E+28*T**(-9); 6000 N 1997Lee !

$ G^(HCP)_(TI:VA):
FUNCTION FUN2 298.15 -8059.921+133.687208*T-23.9933*T*LN(T)
-0.004777975*T**2+1.06716E-07*T**3+72636*T**(-1); 900 Y -7811.815
+133.060068*T-23.9887*T*LN(T)-0.0042033*T**2-9.0876E-08*T**3
+42680*T**(-1); 1155 Y +908.837+67.048538*T-14.9466*T*LN(T)
-0.0081465*T**2+2.02715E-07*T**3-1477660*T**(-1); 1941.00 Y
-124526.786+638.878871*T-87.2182461*T*LN(T)+0.008204849*T**2
-3.04747E-07*T**3+36699805*T**(-1); 4000 N 1997Lee !

$ G^(IONIC_LIQUID)_(TI2+:VA)
FUNCTION FUN3 298.15 +FUN2+12194.415
-6.980938*T; 1300 Y +369519.198-2553.9505*T+342.059267*T*LN(T)
-0.163409355*T**2+1.2457117E-05*T**3-67034516*T**(-1); 1941.00 Y
-19887.066+298.8087*T-46.29*T*LN(T); 4000 N 1997Lee !

$ G^(AL2O3):
FUNCTION FUN4 298.15 -1707351.3+448.021092*T
-67.4804*T*LN(T)-0.06747*T**2+1.4205433E-05*T**3+938780*T**(-1);
600.00 Y -1724886.06+754.856573*T-116.258*T*LN(T)-0.0072257*T**2
+2.78532E-07*T**3+2120700*T**(-1); 1500.00 Y -1772163.19+1053.4548*T
-156.058*T*LN(T)+0.00709105*T**2-6.29402E-07*T**3+12366650*T**(-1);
3000 N 1997Lee !

$ G^(TI3AL)_(AL:AL:O):
FUNCTION FUN5 298.15 +0.6667*FUN1+0.1667*FUN4+189187; 6000 N 1997Lee !

$ G^(TI3AL)_(TI:TI:O):
FUNCTION FUN6 298.15 +FUN2+0.2500*GHSE02-260898+33.8612*T; 6000 N
1997Lee !

$ G^(TIAL)_(AL:AL:O):
FUNCTION FUN7 298.15 +0.3333*FUN1+0.3333*FUN4+200000; 6000 N 1997Lee !

$ G^(TIAL)_(TI:TI:O):
FUNCTION FUN8 298.15 +GTI101+63925-3.30751*T; 6000 N 1997Lee !

$ G^(TIO2):
FUNCTION FUN9 298.15 +GTIO2+22057.5; 6000 N; 6000 N 1997Lee !

```

```

TYPE_DEFINITION % SEQ *!
DEFINE_SYSTEM_DEFAULT ELEMENT 2 !
DEFAULT_COMMAND DEF_SYS_ELEMENT VA /- !

```

```

PHASE IONIC_LIQUID:Y % 2 1 1 !
CONSTITUENT IONIC_LIQUID:Y : AL3+ TI2+ TI3+ TI4+ : O2- VA : !
PARAMETER G(IONIC_LIQUID,AL3+:O2-;0) 298.15 -1607850.8+405.559491*T
-67.4804*T*LN(T)-0.06747*T**2+1.4205433E-05*T**3+938780*T**(-1);
600 Y -1625385.57+712.394972*T-116.258*T*LN(T)-0.0072257*T**2
+2.78532E-07*T**3+2120700*T**(-1); 1500 Y -1672662.69+1010.9932*T
-156.058*T*LN(T)+0.00709105*T**2-6.29402E-07*T**3+12366650*T**(-1);
1912.00 Y +29178041.6-168360.926*T+21987.1791*T*LN(T)-6.99552951*T**2
+4.10226192E-04*T**3-7.98843618E+09*T**(-1); 2327.00 Y
-1757702.05+1344.84833*T-192.464*T*LN(T); 4000 N 1997Lee !
PARAMETER G(IONIC_LIQUID,TI2+:O2-;0) 298.15 +2*GTI101+412507
-201.61502*T; 6000 N 1997Lee !
PARAMETER G(IONIC_LIQUID,TI3+:O2-;0) 298.15 +GTI203+190919
-71.4898*T; 6000 N 1997Lee !
PARAMETER G(IONIC_LIQUID,TI4+:O2-;0) 298.15 +2*GTI02+178003
-62.4769*T; 6000 N 1997Lee !
PARAMETER G(IONIC_LIQUID,AL3+:VA;0) 298.15 +FUN1+11005.553
-11.840873*T+7.9401E-20*T**7; 933.60 Y +FUN1+10481.974-11.252014*T
+1.234264E+28*T**(-9); 2900 N 1997Lee !
PARAMETER G(IONIC_LIQUID,TI2+:VA;0) 298.15 +FUN3;
4000 N 1997Lee !
PARAMETER G(IONIC_LIQUID,TI3+:VA;0) 298.15 +FUN3+200000;
4000 N 1997Lee !
PARAMETER G(IONIC_LIQUID,TI4+:VA;0) 298.15 +FUN3+400000;
4000 N 1997Lee !
PARAMETER G(IONIC_LIQUID,AL3+:O2-,VA;0) 298.15 +171042+106*T;
4000 N 1997Lee !
PARAMETER G(IONIC_LIQUID,TI2+:O2-,VA;0) 298.15 -249324+112.4213*T;
4000 N 1997Lee !
PARAMETER G(IONIC_LIQUID,AL3+,TI2+:VA;0) 298.15 -108250+38*T;
4000 N 1997Lee !
PARAMETER G(IONIC_LIQUID,AL3+,TI2+:VA;1) 298.15 -6000+5*T;
4000 N 1997Lee !
PARAMETER G(IONIC_LIQUID,AL3+,TI2+:VA;2) 298.15 +15000;
4000 N 1997Lee !
PARAMETER G(IONIC_LIQUID,AL3+,TI4+:O2-;0) 298.15 -20000;
4000 N 1997Lee !

PHASE M203:I % 2 2 3 !
CONSTITUENT M203:I : AL3+,TI3+ : O2- : !
PARAMETER G(M203,AL3+:O2-;0) 298.15 +FUN4; 3000 N 1997Lee !
PARAMETER G(M203,TI3+:O2-;0) 298.15 +GTI203+19508-2.4214*T; 6000 N
1997Lee !
PARAMETER G(M203,AL3+,TI3+:O2-;0) 298.15 +45000; 6000 N 1997Lee !

PHASE TIO:I % 3 1 1 1 !
CONSTITUENT TIO:I : TI2+,TI3+,VA : TI,VA : O2- : !
PARAMETER G(TIO,TI2+:TI:O2-;0) 298.15 +2*FUN2+0.5*GHSE02-259159
-52.3756*T; 6000 N 1991Lee !
PARAMETER G(TIO,TI3+:TI:O2-;0) 298.15 +2*FUN2+0.5*GHSE02-247865;
6000 N 1991Lee !
PARAMETER G(TIO,VA:TI:O2-;0) 298.15 +GTI101+241433-3.30751*T;
6000 N 1991Lee !
PARAMETER G(TIO,TI2+:VA:O2-;0) 298.15 +GTI101+63925-3.30751*T;
6000 N 1991Lee !
PARAMETER G(TIO,TI3+:VA:O2-;0) 298.15 +0.5*GTI203+45030+6.2254*T;
6000 N 1991Lee !
PARAMETER G(TIO,VA:VA:O2-;0) 298.15 +0.0;
6000 N 1991Lee !

```

```

PARAMETER G(TiO,TI2+:TI,VA:O2-;0) 298.15 -482450+185.7944*T;
6000 N 1991Lee !
PARAMETER G(TiO,TI2+,TI3+:VA:O2-;0) 298.15 -173492;
6000 N 1991Lee !

PHASE BCC_A2 % 2 1 3 !
CONSTITUENT BCC_A2 : AL,TI : O,VA : !
PARAMETER G(BCC_A2,AL:O;0) 298.15 +0.5*FUN4+0.75*GHSE02+200000;
6000 N 1997Lee !
PARAMETER G(BCC_A2,TI:O;0) 298.15 +FUN2+1.5*GHSE02-400000; 6000 N
1997Lee !
PARAMETER G(BCC_A2,AL:VA;0) 298.15 +FUN1+10083-4.813*T; 2900 N
1997Lee !
PARAMETER G(BCC_A2,TI:VA;0) 298.15 -1272.064+134.78618*T-25.5768*T*LN(T)
-6.63845E-04*T**2-2.78803E-07*T**3+7208*T**(-1); 1155 Y +6667.385
+105.438379*T-22.3771*T*LN(T)+0.00121707*T**2-8.4534E-07*T**3
-2002750*T**(-1); 1941.00 Y +26483.26-182.354471*T+19.09009*T*LN(T)
-0.02200832*T**2+1.22886E-06*T**3+1400501*T**(-1); 4000 N 1997Lee !
PARAMETER G(BCC_A2,AL,TI:O;0) 298.15 -618051; 6000 N 1997Lee !
PARAMETER G(BCC_A2,TI:O,VA;0) 298.15 -1207294+274.32025*T; 6000 N
1997Lee !
PARAMETER G(BCC_A2,AL,TI:VA;0) 298.15 -128500+39*T; 6000 N 1997Lee !
PARAMETER G(BCC_A2,AL,TI:VA;1) 298.15 +6000; 4000 N 1997Lee !
PARAMETER G(BCC_A2,AL,TI:VA;2) 298.15 +21200; 4000 N 1997Lee !

PHASE FCC_A1 % 2 1 1 !
CONSTITUENT FCC_A1 : AL,TI : O,VA : !
PARAMETER G(FCC_A1,AL:O;0) 298.15 +0.3333*FUN1+0.3333*FUN4+200000;
6000 N 1997Lee !
PARAMETER G(FCC_A1,TI:O;0) 298.15 +GTI101+63925-3.30751*T; 6000 N
1997Lee !
PARAMETER G(FCC_A1,AL:VA;0) 298.15 +FUN1; 6000 N 1997Lee !
PARAMETER G(FCC_A1,TI:VA;0) 298.15 +FUN2+6000-0.1*T; 4000 N
1997Lee !
PARAMETER G(FCC_A1,TI:O,VA;0) 298.15 -11628+4.99057*T; 4000 N
1997Lee !
$ Druckfehler in [1997Lee]?:
PARAMETER G(FCC_A1,AL,TI:VA;0) 298.15 -128970+39*T; 6000 N 1999COS !
PARAMETER G(FCC_A1,AL,TI:VA;1) 298.15 -5000; 6000 N 1999COS !
PARAMETER G(FCC_A1,AL,TI:VA;2) 298.15 +20000; 6000 N 1999COS !

PHASE HCP_A3 % 2 1 0.5 !
CONSTITUENT HCP_A3 : AL,TI : O,VA : !
PARAMETER G(HCP_A3,AL:O;0) 298.15 +0.6667*FUN1+0.1667*FUN4+189187;
6000 N 1997Lee !
PARAMETER G(HCP_A3,TI:O;0) 298.15 +FUN2+0.2500*GHSE02-260898
+33.8612*T; 6000 N 1997Lee !
PARAMETER G(HCP_A3,AL:VA;0) 298.15 +FUN1+5481-1.8*T; 2900 N 1997Lee !
PARAMETER G(HCP_A3,TI:VA;0) 298.15 +FUN2; 6000 N 1997Lee !
PARAMETER G(HCP_A3,AL,TI:O;0) 298.15 -192752; 6000 N 1997Lee !
PARAMETER G(HCP_A3,AL:O,VA;0) 298.15 -58908; 6000 N 1997Lee !
PARAMETER G(HCP_A3,TI:O,VA;0) 298.15 -11628+4.99057*T; 6000 N
1997Lee !
$ Druckfehler in [1997Lee]?:
PARAMETER G(HCP_A3,AL,TI:VA;0) 298.15 -133500+39*T; 6000 N 1999COS !
PARAMETER G(HCP_A3,AL,TI:VA;1) 298.15 +750; 6000 N 1999COS !
PARAMETER G(HCP_A3,AL,TI:VA;2) 298.15 +17500; 6000 N 1999COS !

PHASE TI3AL % 3 0.75 0.25 0.5 !

```



```

CONSTITUENT TI3AL : AL,TI : AL,TI : O,VA : !
PARAMETER G(TI3AL,AL:AL:O;O) 298.15 +FUN5; 6000 N 1997Lee !
PARAMETER G(TI3AL,TI:AL:O;O) 298.15 +0.7500*FUN6+0.2500*FUN5
-44126+5.97*T; 6000 N 1997Lee !
PARAMETER G(TI3AL,AL:TI:O;O) 298.15 +0.7500*FUN5+0.2500*FUN6
-24780+8.07*T; 6000 N 1997Lee !
PARAMETER G(TI3AL,TI:TI:O;O) 298.15 +FUN6; 6000 N 1997Lee !
$ Druckfehler in [1997Lee]:
PARAMETER G(TI3AL,AL:AL:VA;O) 298.15 +FUN1+5481-1.8*T; 2900 N
1997Lee !
PARAMETER G(TI3AL,TI:AL:VA;O) 298.15 +0.7500*FUN2+0.2500*FUN1
-27520+5.97*T; 6000 N 1997Lee !
PARAMETER G(TI3AL,AL:TI:VA;O) 298.15 +0.7500*FUN1+0.2500*FUN2
-24780+8.07*T; 6000 N 1997Lee !
PARAMETER G(TI3AL,TI:TI:VA;O) 298.15 +FUN2+1; 6000 N 1997Lee !
PARAMETER G(TI3AL,AL,TI:AL:O;O) 298.15 -107198; 6000 N 1997Lee !
PARAMETER G(TI3AL,AL:AL,TI:O;O) 298.15 -24742+8.325*T; 6000 N 1997Lee !
PARAMETER G(TI3AL,AL:AL:O,VA;O) 298.15 -58908; 6000 N 1997Lee !
PARAMETER G(TI3AL,TI:AL,TI:O;O) 298.15 +2664-0.333*T; 6000 N 1997Lee !
PARAMETER G(TI3AL,TI:AL:O,VA;O) 298.15 -63274+23.7429*T; 6000 N
1997Lee !
PARAMETER G(TI3AL,AL,TI:TI:O;O) 298.15 +8000-T; 6000 N 1997Lee !
PARAMETER G(TI3AL,TI:TI:O,VA;O) 298.15 -11628+4.99057*T; 6000 N
1997Lee !
PARAMETER G(TI3AL,AL,TI:AL:VA;O) 298.15 -74550+25*T; 6000 N
1997Lee !
PARAMETER G(TI3AL,AL:AL,TI:VA;O) 298.15 -24742+8.325*T; 6000 N
1997Lee !
PARAMETER G(TI3AL,TI:AL,TI:VA;O) 298.15 +2664-0.333*T; 6000 N
1997Lee !
PARAMETER G(TI3AL,AL,TI:TI:VA;O) 298.15 +8000-T; 6000 N
1997Lee !

PHASE TIAL % 3 0.5 0.5 1 !
CONSTITUENT TIAL : AL,TI : AL,TI : O,VA : !
PARAMETER G(TIAL,AL:AL:O;O) 298.15 +FUN7; 6000 N 1997Lee !
PARAMETER G(TIAL,TI:AL:O;O) 298.15 +0.5000*FUN8+0.5000*FUN7
-42822+9.65*T; 6000 N 1997Lee !
PARAMETER G(TIAL,AL:TI:O;O) 298.15 +0.5000*FUN7+0.5000*FUN8
-42822+9.65*T; 6000 N 1997Lee !
PARAMETER G(TIAL,TI:TI:O;O) 298.15 +FUN8; 6000 N 1997Lee !
PARAMETER G(TIAL,AL:AL:VA;O) 298.15 +FUN1+2; 6000 N 1999COS !
PARAMETER G(TIAL,TI:AL:VA;O) 298.15 +0.5000*FUN2+0.5000*FUN1
-39822+9.6*T; 6000 N 1997Lee !
PARAMETER G(TIAL,AL:TI:VA;O) 298.15 +0.5000*FUN2+0.5000*FUN1
-39822+9.6*T; 6000 N 1997Lee !
PARAMETER G(TIAL,TI:TI:VA;O) 298.15 +FUN2+6000-0.1*T; 4000 N
1997Lee !
PARAMETER G(TIAL,AL,TI:AL:O;O) 298.15 -44946+22*T; 6000 N 1997Lee !
PARAMETER G(TIAL,AL:AL,TI:O;O) 298.15 -44946+22*T; 6000 N 1997Lee !
PARAMETER G(TIAL,TI:AL,TI:O;O) 298.15 -7567-1.18*T; 6000 N 1997Lee !
PARAMETER G(TIAL,AL,TI:TI:O;O) 298.15 -7567-1.18*T; 6000 N 1997Lee !
PARAMETER G(TIAL,TI:AL:O,VA;O) 298.15 -87909+2.495285*T; 6000 N
1997Lee !
PARAMETER G(TIAL,AL:TI:O,VA;O) 298.15 -87909+2.495285*T; 6000 N
1997Lee !
PARAMETER G(TIAL,TI:TI:O,VA;O) 298.15 -11628+4.99057*T; 6000 N
1997Lee !

```

```

PARAMETER G(TIAL,AL,TI:AL:VA;0) 298.15 -44946+22*T; 6000 N 1997Lee !
PARAMETER G(TIAL,AL,TI:AL:VA;1) 298.15 +15000; 6000 N 1997Lee !
PARAMETER G(TIAL,AL,TI:AL:VA;2) 298.15 +10000; 6000 N 1997Lee !
PARAMETER G(TIAL,AL:AL,TI:VA;0) 298.15 -44946+22*T; 6000 N 1997Lee !
PARAMETER G(TIAL,AL:AL,TI:VA;1) 298.15 +15000; 6000 N 1997Lee !
PARAMETER G(TIAL,AL:AL,TI:VA;2) 298.15 +10000; 6000 N 1997Lee !
PARAMETER G(TIAL,TI:AL,TI:VA;0) 298.15 -7567-1.18*T; 6000 N 1997Lee !
PARAMETER G(TIAL,AL,TI:TI:VA;0) 298.15 -7567-1.18*T; 6000 N 1997Lee !

PHASE O2_GAS % 1 1 !
CONSTITUENT O2_GAS : O : !
PARAMETER G(O2_GAS,0;0) 298.15 +0.5*GHSERO2; 6000 N !
$ Faktor 0.5, da Species 0 statt O2

PHASE AL3M_D022 % 2 0.75 0.25 !
CONSTITUENT AL3M_D022 : AL,TI : TI : !
PARAMETER G(AL3M_D022,AL:TI;0) 298.15 +0.7500*FUN1+0.2500*FUN2
-36148+9.256*T; 6000 N 1997Lee !
PARAMETER G(AL3M_D022,TI:TI;0) 298.15 +FUN2+6000-0.1*T; 4000 N
1997Lee !
PARAMETER G(AL3M_D022,AL,TI:TI;0) 298.15 -15000; 6000 N
1997Lee !

PHASE AL11TI5 % 2 0.68 0.32 !
CONSTITUENT AL11TI5 : AL : TI : !
PARAMETER G(AL11TI5,AL:TI;0) 298.15 +0.68*FUN1+0.32*FUN2-38845+9.456*T;
6000 N 1997Lee !

PHASE AL2TI % 2 0.667 0.333 !
CONSTITUENT AL2TI : AL : TI : !
PARAMETER G(AL2TI,AL:TI;0) 298.15 +0.667*FUN1+0.333*FUN2-40500+10.4*T;
6000 N 1997Lee !

PHASE TI3O2 % 2 3 2 !
CONSTITUENT TI3O2 : TI : O : !
PARAMETER G(TI3O2,TI;0;0) 298.15 +3*FUN2+GHSERO2-1064784+180*T;
6000 N 1997Lee !

PHASE ALP_TIO % 2 1 1 !
CONSTITUENT ALP_TIO : TI : O : !
PARAMETER G(ALP_TIO,TI;0;0) 298.15 +GTI101+16680; 6000 N 1997Lee !

PHASE TI3O5 % 2 3 5 !
CONSTITUENT TI3O5 : TI : O : !
PARAMETER G(TI3O5,TI;0;0) 298.15 +GTI305+38683-12.59326*T; 6000 N
1997Lee !

PHASE RUTILE % 2 1 2 !
CONSTITUENT RUTILE : TI : O : !
PARAMETER G(RUTILE,TI;0;0) 298.15 +FUN9; 6000 N
1997Lee !

PHASE AL2TIO5 % 3 2 1 5 !
CONSTITUENT AL2TIO5 : AL : TI : O : !
PARAMETER G(AL2TIO5,AL:TI;0;0) 298.15 +FUN4+FUN9+69840-44.97086*T;
6000 N 1997Lee !

```

\$ -----

\$ Literatur

\$ -----

\$

\$ [1997Lee]

\$ B.-J. Lee, N. Saunders: "Thermodynamic Evaluation of the Ti-Al-O Ternary
\$ System". Zeitschrift für Metallkunde, Band 88 (1997), Heft 2, Seiten
\$ 152-161

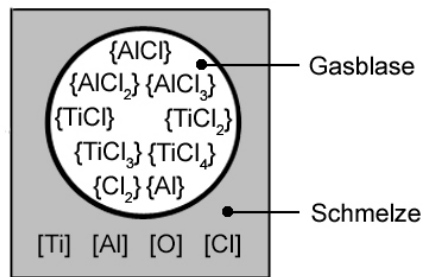
\$

\$ [1999COS]

\$ "COST 507 Thermodynamic Database for Light Metal Alloys". Version Round
\$ II, 1999

B Händische Berechnung zur Entaluminierung durch Subchloriddestillation

Betrachtetes Reaktionssystem



Annahmen

- System im thermodynamischen Gleichgewicht
- Ti- und Al-Aktivität in Schmelze gemäß binärem Al-Ti-System, d. h.
 - gelöster Sauerstoff ohne Einfluß
 - gelöstes Chlor ohne Einfluß bzw. Chlor unlöslich
- Sonstige Gasspezies anteilmäßig vernachlässigbar

Gesuchte Größen

$$\begin{aligned} x_{\text{AlCl}}, x_{\text{AlCl}_2}, x_{\text{AlCl}_3}, x_{\text{TiCl}}, x_{\text{TiCl}_2}, x_{\text{TiCl}_3}, x_{\text{TiCl}_4}, x_{\text{Al}}, x_{\text{Cl}_2} \\ = f(a_{\text{Al}}, a_{\text{Ti}}, T, p) \end{aligned}$$

\Rightarrow 9 voneinander unabhängige Gleichungen erforderlich

Aufstellung des Gleichungssystems

Thermodynamische Gleichgewichte :

$$[\text{Ti}] + \frac{1}{2} \{\text{Cl}_2\} = \{\text{TiCl}\} \quad (\text{B.1a})$$

$$\Rightarrow \frac{x_{\text{TiCl}} \cdot p^{1/2}}{a_{\text{Ti}} \cdot x_{\text{Cl}_2}^{1/2}} = \exp\left(-\frac{\Delta G_{(\text{B.1a})}^0}{R \cdot T}\right) \quad (\text{B.1b})$$

$$\Delta G_{(\text{B.1a})}^0 = (138279 - 91,84 \cdot T) \frac{\text{J}}{\text{mol-FU}} \quad [65]$$

$$[\text{Ti}] + \{\text{Cl}_2\} = \{\text{TiCl}_2\} \quad (\text{B.2a})$$

$$\Rightarrow \frac{x_{\text{TiCl}_2}}{a_{\text{Ti}} \cdot x_{\text{Cl}_2}} = \exp\left(-\frac{\Delta G_{(\text{B.2a})}^0}{R \cdot T}\right) \quad (\text{B.2b})$$

$$\Delta G_{(\text{B.2a})}^0 = (-252836 - 10,559 \cdot T) \frac{\text{J}}{\text{mol-FU}} \quad [65]$$

$$[\text{Ti}] + \frac{3}{2} \{\text{Cl}_2\} = \{\text{TiCl}_3\} \quad (\text{B.3a})$$

$$\Rightarrow \frac{x_{\text{TiCl}_3}}{a_{\text{Ti}} \cdot x_{\text{Cl}_2}^{3/2} \cdot p^{1/2}} = \exp\left(-\frac{\Delta G_{(\text{B.3a})}^0}{R \cdot T}\right) \quad (\text{B.3b})$$

$$\Delta G_{(\text{B.3a})}^0 = (-552368 + 58,314 \cdot T) \frac{\text{J}}{\text{mol-FU}} \quad [65]$$

$$[\text{Ti}] + 2 \{\text{Cl}_2\} = \{\text{TiCl}_4\} \quad (\text{B.4a})$$

$$\Rightarrow \frac{x_{\text{TiCl}_4}}{a_{\text{Ti}} \cdot x_{\text{Cl}_2}^2 \cdot p} = \exp\left(-\frac{\Delta G_{(\text{B.4a})}^0}{R \cdot T}\right) \quad (\text{B.4b})$$

$$\Delta G_{(\text{B.4a})}^0 = (-771378 + 125,766 \cdot T) \frac{\text{J}}{\text{mol-FU}} \quad [65]$$

$$[\text{Al}] + \frac{1}{2} \{\text{Cl}_2\} = \{\text{AlCl}\} \quad (\text{B.5a})$$

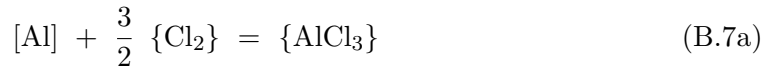
$$\Rightarrow \frac{x_{\text{AlCl}} \cdot p^{1/2}}{a_{\text{Al}} \cdot x_{\text{Cl}_2}^{1/2}} = \exp\left(-\frac{\Delta G_{(\text{B.5a})}^0}{R \cdot T}\right) \quad (\text{B.5b})$$

$$\Delta G_{(\text{B.5a})}^0 = (-80250 - 57,18 \cdot T) \frac{\text{J}}{\text{mol-FU}} \quad [65]$$



$$\Rightarrow \frac{x_{\text{AlCl}_2}}{a_{\text{Al}} \cdot x_{\text{Cl}_2}} = \exp\left(-\frac{\Delta G_{(\text{B.6a})}^0}{R \cdot T}\right) \quad (\text{B.6b})$$

$$\Delta G_{(\text{B.6a})}^0 = (-307555 - 8,799 \cdot T) \frac{\text{J}}{\text{mol-FU}} [65]$$



$$\Rightarrow \frac{x_{\text{AlCl}_3}}{a_{\text{Al}} \cdot x_{\text{Cl}_2}^{3/2} \cdot p^{1/2}} = \exp\left(-\frac{\Delta G_{(\text{B.7a})}^0}{R \cdot T}\right) \quad (\text{B.7b})$$

$$\Delta G_{(\text{B.7a})}^0 = (-603524 + 68,40 \cdot T) \frac{\text{J}}{\text{mol-FU}} [65]$$



$$\Rightarrow \frac{x_{\text{Al}} \cdot p}{a_{\text{Al}}} = \exp\left(-\frac{\Delta G_{(\text{B.8a})}^0}{R \cdot T}\right) \quad (\text{B.8b})$$

$$\Delta G_{(\text{B.8a})}^0 = (303709 - 109,38 \cdot T) \frac{\text{J}}{\text{mol-FU}} [65]$$

Stoffbilanz :

$$\sum_i x_i = 1 \quad (\text{B.9})$$

Lösen des Gleichungssystems

- Numerisches Lösen des Systems nichtlinearer Gleichungen (B.1b) bis (B.8b) sowie (B.9) mittels NEWTON-Verfahren
- Verwendung der Software MATHEMATICA¹ mit der Funktion **FindRoot**
- Vorgabe von Temperatur, Druck, Al- und Ti-Aktivität; Aktivitäten gemäß [156]:

x_{Al}	a_{Al}	a_{Ti}
0,05	0,002	0,95
0,1	0,004	0,9
0,15	0,008	0,83
0,2	0,013	0,75
0,3	0,03	0,55
0,4	0,07	0,32
0,5	0,11	0,2
0,6	0,17	0,1

¹ Version 6.0.0